生命科学名著



生物地球化学
——全球变化分析（原书第三版）

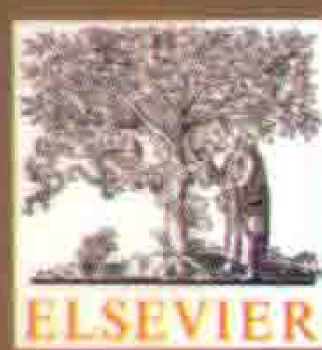
Biogeochemistry—an Analysis of Global Change

〔美〕W. H. 施莱辛格 E. S. 伯恩哈特 编著

主译：俞 慎

参译：吝 涛 吴胜春 韦莉莉

审校：俞 慎 朱永官



原版引进



科 学 出 版 社

（Q-3869.31）

这是一本关于生物地球化学“一站式”的教科书，既有基础理论，又注重挖掘细节，且视野开阔。作者在阐述传统教科书所涉及的基础循环（自然界内在循环）的同时，还论述了现代循环（被人类活动干扰后的自然界循环）及其相互作用，堪称一部力作，是生物地球化学领域所有研究者的必备参考书。

——鲍尔·法尔科夫斯基

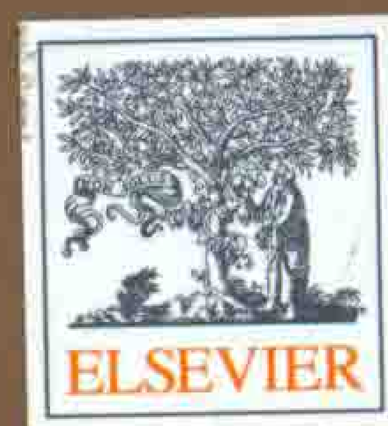
美国科学院院士 新泽西州立大学教授

俞慎博士为了保证书稿质量，在翻译完成之后，又花费了长达半年的时间逐字逐句对照原文进行审校和通稿，此外，他还颇费心思地在译稿中保留了图中的英文，并在图注中列出其对应中文，以方便读者学习相关词汇，其用心可见一斑。

在我看来，这是一部非常值得推荐的好书，也是生物地球化学和全球变化领域的研究者，尤其是青年学者不可多得的参考书。

——秦大河

中国科学院院士





科学出版中心　生物分社
联系电话：010-64012501
E-mail：lifescience@mail.sciencep.com
网址：http://www.lifescience.com.cn

销售分类建议：生物学/环境科学/生态学


科学出版社互联网入口

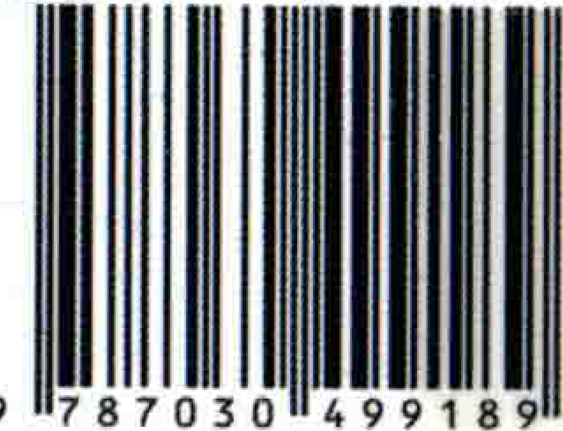

赛拉艾美


本书参考文献及更多信息请扫码

生命因你而精彩！

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-049918-9



定价：198.00元

生物地球化学

——全球变化分析

（原书第三版）

Biogeochemistry

—an Analysis of Global Change

〔美〕W. H. 施莱辛格　E. S. 伯恩哈特　编著

主译：俞　慎

参译：吝　涛　吴胜春　韦莉莉

审校：俞　慎　朱永官

中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室资助出版

科学出版社

北　京

图字：01-2014-1523 号

内 容 简 介

本书以地球生命起源到现代的时间尺度和从分子水平到全球水平的空间尺度为视角，系统阐述了地球地质过程的生物学过程与物质循环。全书分为两部分：第一部分包括大气、陆地、淡水水体和海洋等系统中的微生物和化学过程；第二部分包括一系列短章节，用于解释第一部分章节涉及的相关机理及大尺度生物地球化学循环过程。本书引用了超过 4500 篇文献，提供了丰富的图、表及章节间相互引用，有助于读者较全面地了解生物地球化学研究的历史进程与当今前沿。

本书为交叉学科著作，可供生物学、环境科学、生态学、地质学、农业科学等领域的学生和相关研究人员阅读参考。

书中参考文献请扫封底二维码获取。

图书在版编目（CIP）数据

生物地球化学：全球变化分析：原书第三版/（美）威廉 • H. 施莱辛格，（美）埃米莉 • S. 伯恩哈特编著；俞慎等译. —北京：科学出版社，2016.9

书名原文：Biogeochemistry—an Analysis of Global Change
ISBN 978-7-03-049918-9

Ⅰ.①生… Ⅱ.①威… ②埃… ③俞… Ⅲ. ①生物地球化学 Ⅳ.①P593

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 219283 号

责任编辑：王海光　刘　晶 / 责任校对：赵桂芬
责任印制：张　伟 / 封面设计：刘新新

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
北京东华虎彩印刷有限公司 印刷
科学出版社发行　各地新华书店经销
*
2016 年 9 月第　一　版　开本：787×1092　1/16
2016 年 9 月第一次印刷　印张：26 1/2
字数：601 000

定价：198.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

中文版序一

For more than a century, we've recognized that the movements and availability of many chemical elements at the surface of the Earth are affected by biology, defining an interdisciplinary scientific field known as biogeochemistry. With the Earth's burgeoning population and increasing resource demands, humans now have a huge impact on the movement of geological materials at the Earth's surface—in many cases more than doubling the natural movement of materials in the Earth's global biogeochemical cycles. Indeed, the impact of a single species, *Homo sapiens*, now dominates many aspects of the Earth's biogeochemistry, with deleterious effects on the environment both locally and globally.

Human impacts on the carbon cycle are well known, yielding anticipated global changes in the Earth's climate. Likewise, human impacts on the availability of nitrogen, largely to improve agricultural yield, leave their mark on greater levels of water pollution in rivers and coastal marine waters. Nitrogen that escapes from agricultural fields, largely as ammonia, affects air quality, especially fine particulate matter, in regions downwind of agriculture. Other gaseous losses of nitrogen yield acidic rain and depletion of stratospheric ozone.

Human extraction of a wide variety of chemical elements—boron, copper, lithium, mercury and vanadium—from the Earth's crust now vastly exceeds the natural release of these materials from rock weathering, yielding high inadvertent pollutant concentrations in runoff waters and potential resource depletion for future generations. Our extraction of phosphorus from the Earth's crust is likely to deplete the global supplies of mineable phosphorus within this century.

一个多世纪以来，我们认识到地球表面众多化学元素的迁移过程和有效性均受生物学影响，研究该问题的多学科交叉领域被命名为生物地球化学。随着地球人口的激增和资源需求的持续增长，人类对地球表面地质物质迁移造成了巨大影响，在很多情况下，超过了全球生物地球循环物质自然迁移量的两倍之多。事实上，人类的影响已主导了生物地球化学的多个方面，给区域和全球造成了不良影响。

人类对碳循环的影响已经众所周知，引起预期的全球气候变化。同样，人类对氮有效性的影响极大地提高了农业产出，但同时导致了河流和滨海水体高水平氮污染。农业土壤释放的氮，大多为氨气（尤其是细小颗粒物），影响了下风向地区的大气质量。其他含氮气体排放则会引起酸雨和平流层臭氧的损耗。

人类从地壳中提取各类化学元素，如硼、铜、锂、汞和钒等，提取量远远超过岩石风化的自然释放量，导致地表水污染物浓度升高，并减少了人类后代可利用的潜在资源。人们从地壳获取磷素可能会导致全球矿物磷供应在本世纪被消耗殆尽。

We wrote this textbook to satisfy the curiosity of a growing cadre of students who are fascinated by the role of biology in controlling geological processes on Earth—from the earliest dawn of life on Earth to modern times. Understanding the role of microbial processes should bring some humility to the human species; microbial processes have stabilized Earth's surface conditions for much of its history. The current impact of humans is upsetting earth system processes, with impacts on climate, stratospheric ozone, seawater chemistry and biodiversity. Nearly all environmental problems that face us have a chemical component, which must be understood from the molecular to global levels.

From the beginning of our work on a textbook for biogeochemistry, we wanted to have an edition in Chinese for students in China. China will play a huge role in the health of our environment in the coming years. Graciously, Dr. Shen Yu of the Institute of Urban Environment in the Chinese Academy of Sciences, offered to guide the translation effort with his colleagues and students. The result is a delightful volume, which we hope will aid a new generation of students in China to continue their work to stabilize human population growth and its impact on our planet. The alternatives are less certain and less desirable, both for us and our descendants.

24 May 2016
William H. Schlesinger, Lubec, Maine, USA
Emily S. Bernhardt, Durham, North Carolina, USA

我们撰写本书是为了满足不断壮大的对地球地质过程生物学（从地球生命起源到现代）感兴趣的研究群体的好奇心。微生物过程的作用不可小觑，在大部分地球历史进程中微生物过程稳定了地球表面性状。人类近期的冲击使地球系统过程变得不稳定，包括对气候、平流层臭氧、海水化学性质和生物多样性等影响。我们所面临的环境问题几乎都有化学因素，需要从分子水平到全球水平进行认知。

在撰写本书之初，我们就希望能有中文版供中国学生阅读。在未来数年内，中国将对我们全球环境健康扮演一个非常重要的角色。幸运的是，中国科学院城市环境研究所俞慎博士与他的同事和研究生一起承担了这一工作。希望本书中文版能够推动新一代中国学生在稳定人口增长和人类活动对地球影响方面的研究工作。换言之，这一努力或多或少都是为了我们自己和我们的后代。

威廉 H. 施莱辛格　于美国缅因州卢贝克
埃米莉 S. 伯恩哈特　于美国北卡罗来纳州达勒姆
2016 年 5 月 24 日
（俞慎直译）

中文版序二

我和中国科学院城市环境研究所有很深的渊源，在 2008 年其建所之初便曾访问，其后又几次到访，并与其青年学者多有交流。2016 年 5 月，我再次到厦门，俞慎研究员请我为他领衔翻译的著作《生物地球化学——全球变化分析》作序，我欣然应允。该书是美国科学院院士 William H. Schlesinger 博士与其同事杜克大学教授 Emily S. Bernhardt 博士共同撰写的，在杜克大学和美国其他著名高校被用于本科生、研究生教材，且被学界认为是生物地球化学领域研究者的必备参考书。

Schlesinger 院士在生物地球化学研究领域取得了卓越的成就，该书是其重要代表成果之一，全书共 14 章，分为两大部分：过程和反应、全球变化。全书以生命相关的水和重要元素（碳、氮、磷、硅、硫等）为主线，将地球作为一个化学系统来认知其自然功能和正面临的人类活动的影响，并以陆地生态系统、陆地水体水生生态和海洋生态系统逐一分述。该书涉猎范围极广，从空间物理学到分子生物学的多学科融合，从地球起源到未来数十年的大时间跨度均有涉及。翻译这样一部力作，无疑是一个巨大的挑战。

俞慎研究员从浙江大学获得土壤学博士学位后，在美国游学 6 年，曾在氮素循环研究领域的著名科学家 Joan G. Ehrenfeld 教授实验室工作数年，于 2008 年受中国科学院"百人计划"项目资助加入城市环境研究所。俞慎博士基础知识扎实、治学严谨、学术经历丰富、知识体系涉猎也较广。即便如此，如其在"译者的话"中所说的那样，他仍是在忐忑中接下的这个任务。为了保证质量，在翻译完成之后，他又花费了长达半年的时间逐字逐句对照原文进行审校和通稿，为此放弃了大量休息时间。此外，他还颇费心思地在译稿中保留了图中的英文，并在图注中特意列出其对应中文，以方便读者学习相关专业词汇，其用心可见一斑。

我本人在全球变化与冰冻圈领域研究数十年，一直关注气候变化及其相关的生物地球化学过程等交叉学科的研究。在我看来，《生物地球化学——全球变化分析》是一部非常值得推荐的好书，也是生物地球化学和全球变化领域的研究者，尤其是青年学者不可多得的参考书。谨此为序，向译者表示敬意，同时期待更多青年人才的成长。

秦大河

于北京

2016 年 5 月 25 日

译者的话

能够有幸成为《生物地球化学——全球变化分析》一书的译者缘于一次访问。2010 年 7 月下旬，我陪同朱永官所长访问美国的卡里生态研究所（Cary Institute of Ecosystem Studies），本书的第一作者美国科学院院士 William H. Schlesinger 正是该所的所长。我因此有幸见到了 Schlesinger 院士，并听他谈起这本书，当时他就表达了希望能将该书译为中文的意愿，可由于没见到书的具体内容，我们没有贸然答应承接这一工作。

2012 年，Schlesinger 院士获得了中国科学院爱因斯坦讲席教授项目的资助，于当年 6 月 9-16 日来我所访问、讲学，他再次向我提起此事，希望我能承担中文版的翻译工作。2013 年年底，我收到了 Schlesinger 院士寄来的原版书，可翻看一番后却深感自己的知识体系不足以胜任这一工作。我是土壤学专业出身，而书中的内容涉及天文学、地理学、地质学、水文学、海洋学、生物学、生态学、化学计量学等一系列学科，正如原版书前言所写的"本教科书可以将从微生物学到全球变化生态学的孤立生物地球化学领域联系起来"。但在朱永官所长的鼓励下，我还是忐忑地接下了这个工作，其后，在和科学出版社接洽后，该书中文版于 2014 年正式列入出版计划。

这是一部巨作，我能作为译者是荣幸的。在翻译过程中，我的知识体系得到拓展的同时，也将已有的零散知识做了梳理。但我不得不承认，整个翻译工作是个不小的磨难。起初，我把书稿按章节分给了我的学生和研究伙伴，大家分头翻译，但在陆续收到反馈的译稿后，我发现由于每个人的语言习惯和理解角度不同，整个译稿的风格很不协调，读起来缺乏连贯性。思考良久，我还是希望中译本不仅能保持原书的科学性，还要尽可能保证其可读性。于是 2015 年年底，我下决心在已有译稿的基础上，一字一句对照原文进行审校和统稿。为此，我不仅放弃了 2016 年国家自然科学基金的申请工作，还在整整 6 个月期间，占用了所有周末和节假日，长期的伏案劳作让我的颈椎和腰椎常常疼痛难忍，但每每累到不行时，数数已完成的章节，总能体会到一种莫名的成就感，继而给自己打气：坚持就是胜利！终于，2016 年 5 月 15 日我完成了全书的翻译工作。

我的多位同行、朋友和学生参与了本书的翻译工作，他们是本所吝涛博士团队（第 5、11 章）、浙江农林大学吴胜春博士、梁鹏博士、张进博士（第 6、7、8 章），以及我团队的韦莉莉博士（第 9、10 章）、历红波博士（第 3、13 章）、袁永强博士、高进波、丁晶、洪兵、郗秀平、许敬华（第 4、8、9 章），非常感谢他们的付出，希望他们和我一样从中获益良多。必须说明的是，全部书稿是在我通读、审校后交给出版社的，如有任何错误或疏漏之处，都是我的责任，与他们无关。

由衷地感谢两位原版书的作者，William H. Schlesinger 院士和 Emily S. Bernhardt 教授（美国杜克大学），是他们让这部力作诞生。感谢 Schlesinger 院士的信任和朱永官所长的鼓励，是他们让参译的同仁和学生以及我成为这本书的译者。感谢科学出版社王

海光编辑及其同事，是他们的耐心、鼓励和出色的编校工作让本书成为精品。感谢中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室资助本书出版。感谢书中图表版权所有者授权使用绝大部分图表，尽可能保证了本书的完整性。需要说明的是，经过出版社多次努力，书中仍有个别图表未能联系上版权所有者，为了保持原书风貌，我们思虑再三，决定保留这些图表。如版权所有者看到本书，请与出版社联系，我们将积极配合补办手续及支付费用。

全球变化研究领域著名科学家秦大河院士为本书撰写了中文版序言，这是对我们翻译工作的莫大肯定，特此表示衷心的感谢！

本书涉及学科领域众多，翻译过程中虽已尽全力忠于原书，但限于能力和水平，疏漏之处在所难免，请使用本书的读者，无论是专家、教授，还是研究生、本科生，如有赐教，欢迎随时与我联系（syu@iue.ac.cn），以便在后续重印时修订。期待本书能对我国全球变化研究领域的莘莘学子和青年学者们有所帮助。

俞　慎

于厦门杏林湾畔

2016 年 5 月 23 日下午 3:30

前　　言

这是一本关于地球表面化学的教科书。众多生命所依赖的地球表面现正面临着不断增加的人类活动影响。现有的众多环境问题——从全球变化到海洋酸化，都源于人类活动引起的地球表面化学的变化。我们希望学生们使用这本教科书后能把地球作为一个化学系统来认知其自然功能，并明确引起地球表面化学变化的历史事件，以及明白当前我们星球快速变化的原因。本书融合了从空间物理学到分子生物的多学科和从地球起源到未来数十年的大时间尺度。

和前两版一样，本书架构是源于早期 Schlesinger 教授和近期 Bernhardt 教授，以及两人在（美国）杜克大学（Duke University）多年教授的生物地球化学课程。根据课程教学大纲，我们将本书分为两部分：第一部分包括了在大气、陆地、淡水水体和海洋中的微生物和化学反应；第二部分包括了一系列的短章节，用于解释第一部分章节中相关机理及大尺度生物地球化学循环。

本书的各个章节都曾在 1997 年的上一版本中被修订，主要针对淡水和水生生态系统的拓展，包括了基于卫星和模型的地球化学特性全球地图，并提供了针对主要元素和汞生物地球化学循环的全球计量新成果。

综观全书，我们注重于那些对生命具有重要作用的元素的化学反应。 全球尺度的元素耦合循环源于生物化学。在一些区域，我们表述了计算机模型是如何被用于了解和预测元素循环及生态系统功能的。多数这样的数学模型是源于生物化学及生物化学元素的内部相互作用。数学模型是将小尺度的观测扩展到全球尺度的有效方法。这些数学模型已被基于卫星的观测所证实，尤其是 NASA（美国国家航空航天局）的地球观测系统（earth observation system, EOS）的应用。我们希望这本教科书可以将从微生物学到全球变化生态学的孤立生物地球化学领域联系起来。

本书提供了生物地球化学的授课框架。附加的近期阅读文献使一些特别感兴趣的领域或最近研究进展得以进一步的深入。虽然不可能包罗万象，但本书包括了超过 4500 篇文献，有助于学生和其他希望了解相关领域的人得到较全面的了解。本书具有多学科交叉的特性，因此我们努力提供丰富的章节间相互引用和图表。

与本书的第一、第二版一样，我们希望本版能激发新一代学生学习全球变化相关科学的兴趣。放弃不是选择，我们的星球需要大家的共同呵护！

W. H. 施莱辛格
Cary Institute of Ecosystem Studies, Millbrook NY, USA
E. S. 伯恩哈特
Department of Biology, Duke University, Durham NC, USA

致　谢

很多人为本书第三版的出版提供了帮助，包括直接为我们提供数据、文献、审稿和图的科学家，以及间接对我们职业产生早期影响的科学家。对 William H. Schlesinger 来说，后者包括 Jim Eicher、Joe Chadbourne、John Baker、Russ Hansen、Bill Reiners、Noye Johnson、Bob Reynolds、Peter Marks。对 Emily S. Bernhardt 来说，包括 Gene Likens、Barbara Peckarsky、Lars Hedin、Alex Flecker、Margaret Palmer、Pat Mulholland、Bob Hall。

对本版早期草稿审阅提供巨大帮助的朋友包括 Ron Kiene、Susan Lozier、Elise Pendall、Emma Rosi-Marshall、Dan Richter、Lisa Dellwo Schlesinger、Jim Siedow、Dave Stevenson、Mike Tice 和 Paul Wennberg。其中一些朋友还对部分章节进行了课堂试教。Greg Okin 和 Daniel Giammar 帮助进行了课后问题的测试。

我们感谢以下朋友为本版提供文献、图和建议，无论帮助大小，都为提高本书质量做出了贡献。他们是：Geoff Abers、Andy Andreae、Alison Appling、Dennis Baldocchi、Mike Behrenfeld、Neil Bettez、Jim Brown、Amy Burgin、Oliver Chadwick、Terry Chapin、Ben Colman、Jim Clark、Jon Cole、Bruce Corliss、Randy Dahlgren、Paul Falkowski、Ian Faloona、Jack Fishman、Jacqueline Flückiger、Wendy Freeman、Jim Galloway、Nicholas Gruber、Jim Hansen、Kris Havstad、James Heffernan、Ashley Helton、Kristen Hofmockel、Ben Houlton、Dan Jacob、Steve Jasinski、Jason Kaye、Gabriel Katul、Ralph Keeling、Emily Klein、George Kling、Jean Knops、Arancha Lana、Steve Leavitt、Lance Lesack、Gene Likens、Gary Lovett、George Lutter、Brian Lutz、John Magnuson、Pat Megonigal、Patrick Mitchell、Scott Morford、Karl Niklas、Ram Oren、Steve Piper、Jim Randerson、Sasha Reed、Bill Reiners、Joan Riera、Phil Robertson、Jorge Sarmiento、Noelle Selin、Gus Shaver、Hank Shugart、John Simon、Emily Stanley、Phil Taylor、Eileen Thorsos、Kevin Trenberth、Remco van den Bos、Peter Vitousek、Mark Walbridge、Matt Wallenstein、Kathie Weathers 和 Charlie Yocum。另外，Deb Fargione 整理了 4500 多篇文献，使它们使用起来非常容易。

我们还要感谢杜克大学多年来选修生物地球化学课程的学生，帮助我们精炼了对生物地球化学的认知。

我们要再一次重申的是，所有的错误都是我们的过失，期待听到您宝贵的建议。您可以通过以下电子邮箱联系我们：schlesingerw@caryinstitute.org 或者 emily.bernhardt@duke.edu。

W. H. 施莱辛格
Cary Institute of Ecosystem Studies, Millbrook NY, USA
E. S. 伯恩哈特
Department of Biology, Duke University, Durham NC, USA

目　　录

第2篇 全球循环

第1篇　过程与反应

CHAPTER 1

第1章 简　　介

提　　纲

1.1　什么是生物地球化学？

今天我们可以在世界最深的大洋海沟和世界最高的喜马拉雅山上空的大气中找到生命；可以在世界最热、最干的智利沙漠和最冷的北冰洋的雪中找到生命；也可以在美国加利福尼亚州酸性（pH＜1.0）的矿区尾水和南非最碱性的地下水中找到生命。早在35亿年前，地球上的生命已经开始了进化的步伐，遍布了大大小小不同的栖息地。这些生命或以废弃产物，或以副产物，或以它们自己的尸体等不同形式在环境中留下痕迹。如果仔细端详每一锹土壤，我们看到的有机物质就是生命的证据，这与没有生命的火星光秃秃的表面完全不一样。世界上任何实验室的检测都表明我们的大气含有近21%的氧气。这非同寻常的高氧浓度使地球存在大量的有机物质，比如木头，可以用于生火。所有的证据表明，地球大气层氧气的产生和浓度的维持源自绿色植物的光合作用。确切地说，氧气是地球生命的标志（Sagan et al. 1993）。

已有100年历史的生物地球化学使人们认识到生命的影响是无所不在的，以至于在地球表面无法找到纯正（无生物影响）的地球化学（Vernadsky 1998）。实际上，由于现在和历史上地球生命的丰富度，使得现代地球的众多特征是适应生命的结果（Reiners 1996）。一些地球固有特征，比如重力、季节和来自太阳的射线等，决定了它在太阳系中的大小和位置。但是，其他特性，如液态水、气候、富氮大气等至少部分是由于生命存在的缘故。生命就是生物地球化学中的“生物”（bio）。

现在，大量的证据表明我们人类在地球化学中遗留了非同寻常的印迹。人类燃烧矿石燃料正在不断提高地球大气层二氧化碳的浓度，达到了过去 2000 万年以来的最高值（Pearson and Palmer 2000）。同时，人类释放的一系列如氯氟碳类工业化合物正在不断消耗大气层上层中的臭氧，而臭氧则保护地球表面免受紫外线的危害（Rowland 1989）。另外，为了养活全球 70 亿人口，我们生产和施用了大量的氮磷肥料，结果导致养分随地表径流流失，污染地表和滨海水体（第 12 章）。煤燃烧和其他人类活动使得新鲜捕获的鱼含有比一个世纪前高得多的汞（Monteiro and Furness 1997），导致许多品种的鱼无法为人类正常食用。当然，人类并不是改变地球化学环境的第一物种，只是如果人类现在的行为不受限制的话，可能会危及自身的生存。

1.2 地球是一个化学系统

就像实验室化学家在一支封闭的试管中观察和认知化学反应一样，生物地球化学家试图认知一个包括固态、液态、气态反应物在内的复杂自然界的化学。在很多情况下，生物地球化学对一个传统实验室化学家来说是一场梦魇，包括反应物不纯、浓度极低、系统温度多变。关于地球是一个化学系统，人们一般认为是质量封闭系统，除了少数流星进入和卫星离开我们的星球。这一封闭的化学系统由来自太阳的能量所驱动，使生命在不同栖息地繁衍（Falkowski et al. 2008）。

生物地球化学家们经常会构建模型来描述什么控制地球表面化学和地球化学怎样随时间演变。不同于实验室化学家，我们没有可重复的星球来做实验，所以我们的模型必须在推论中检验和验证。如果我们的模型认为海洋沉积物中有机物质的积累是与石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）的沉积有关，那么我们必须采集沉积物来验证这种相关性是否在地质记录中发生（Garrels and Lerman 1981）。寻找这样的相关性不是为了证明相关模型，而是为了增加我们对地球演变规律的认知程度，也就是对生物地球化学的认知。当观测与模型预测结果不一致时，模型必须得到修正。

地球状况（如大气的组成）变化是非常缓慢的，需要很多年，因此，生物地球化学家经常构建稳态模型来描述。举个例子，在大气的稳态模型中，每年不同气体的消长是平衡的，而各种气体分子是变化，但总量相对不变。这种稳态假设使地球化学模型变得简单，但是我们已经知道地球众多特性行为是非线性和循环的。确切地说，有些循环，比如地球的每日绕地轴自转和每年绕太阳公转在现代已经是众所周知的，但在人类历史上，这对哲学家和科学家来说是非常神秘的。

稳态模型一般无法描述生生死死的生物圈循环活动。我们定义的生物圈是指地球上所有生和死物质的总和①。在夏季，北半球植物总光合作用速率超过了分解者的呼吸速率。这导致碳暂时储存于植物组织中而大气 CO_2 呈季节性下降。北半球大气 CO_2 最低浓度一般出现在每年的 8 月（图 1.1）。这种年度循环在冬季是很复杂的，那时大气 CO_2 浓度恢复到较高的水平，许多植物已经休眠或者落叶，而有机物分解仍在持续。当然，仅仅以夏季变化来模拟生物圈的活动可能是个错误，但是一个以一年中某个季节的状况

① 一些研究者将生物圈定义为地球存在生命的区域或空间。我们对生物圈的定义可以将海洋、大气和地壳表面与生物圈一一区分开来。我们的生物圈定义不但认知到它的物质性，而且也包括了物种所带来的功能性属性。

来模拟数十年变化的稳态模型往往会忽视年度循环。

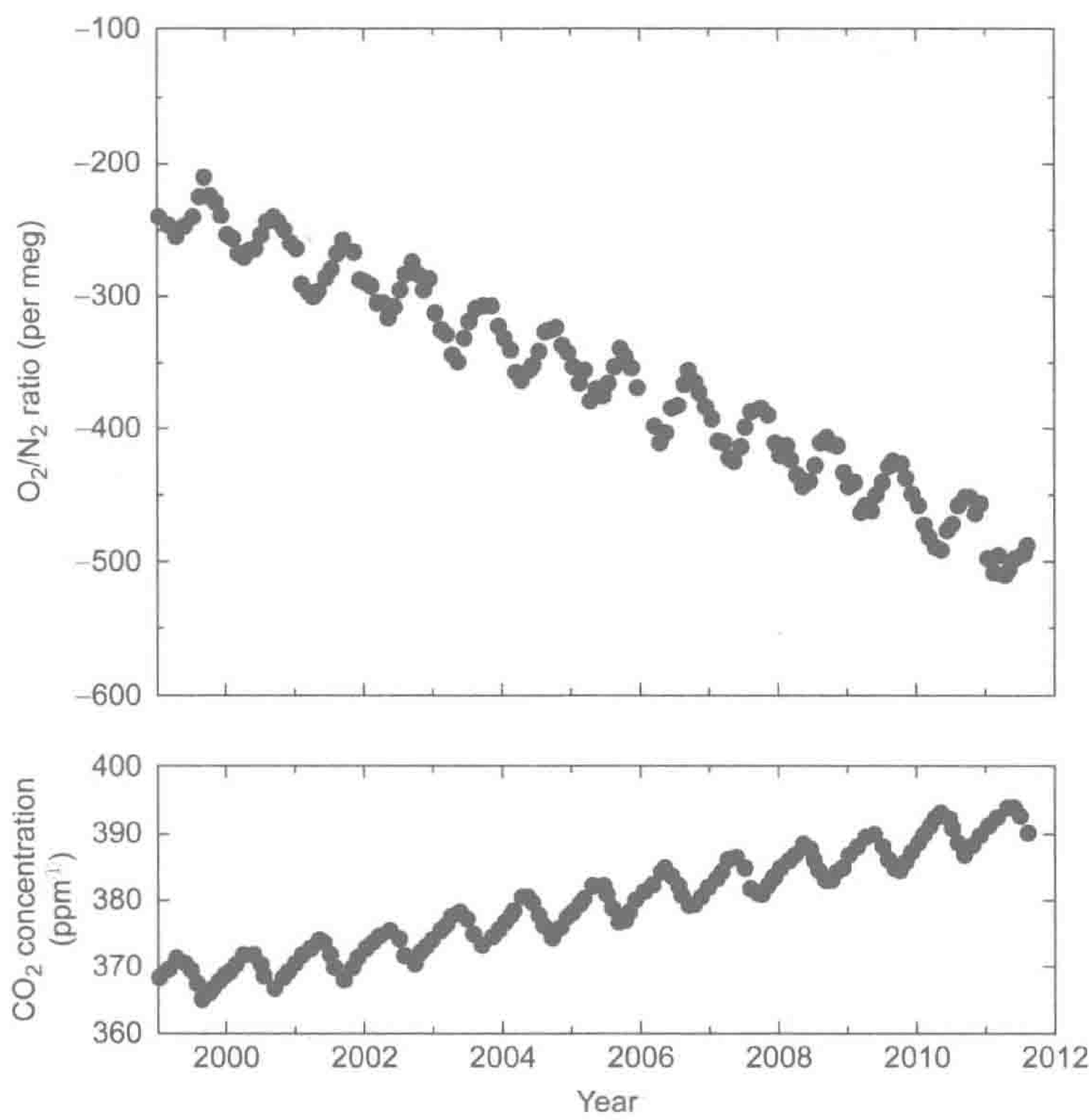


图 1.1　大气层 CO_2 和 O_2 的年变化。O_2 浓度的变化以其与同一样本中 N_2 浓度比值来表示。 注意大气中 O_2 峰值与夏末最低 CO_2 浓度相对应，这可能是由于北半球光合作用季节性变化所引起的。

来源：Ralph Keeling，未发表数据，已获作者授权。

图中文字：O_2/N_2 ratio：O_2/N_2 比值；CO_2 concentration：CO_2 浓度；Year：年份。

从更长的时间尺度来说，生物圈的大小曾经在冰川时期降到最小，而在冰川后恢复期得以增长。同样，有机碳储存在 3 亿年前的石炭纪剧烈增长，大多数主要煤矿床都在那个时期形成。石炭纪的独特环境状况尚知之甚少，但是，这样的时期可能是长期循环的一部分，也可能会再次发生。显然，除非我们认知到这些循环的存在、周期及非线性行为，并且及时校正模型，不然我们基于稳态假设的生物地球化学可能是错误的。

现今观测到的全球变化必须在物质循环和潜在的不稳态状况下的地球系统中得到检验。现代大气 CO_2 浓度的变化可以通过过去 80 万年来北冰洋冰川气泡中 CO_2 浓度循环变化得以验证。这些被分析的气泡 CO_2 浓度来自于靠近北冰洋 Vostok 镇的冰柱芯中（图 1.2）。在整个 80 万年历史中，大气 CO_2 浓度在温暖期高值和冰川间隔期低值间振荡。冰川周期与地球轨迹的细小变化有关，这些细小变化改变了地球接收到的太阳辐射强度（Berger 1978，Harrington 1987）。在最后一次冰川期盛期（2 万年前），大气 CO_2 浓度为 180～200 ppm。而在最后一次冰川期结束（1 万年前）时，大气 CO_2 浓度急剧增加，并稳定在 280 ppm 直到工业革命开始。最后一次冰川期结束时，大气 CO_2 浓度的快速增加可能加速了全球变暖，使陆地冰原融化（Sowers and Bender 1995，Shakun et al. 2012）。

① $1ppm=1\times10^{-6}$

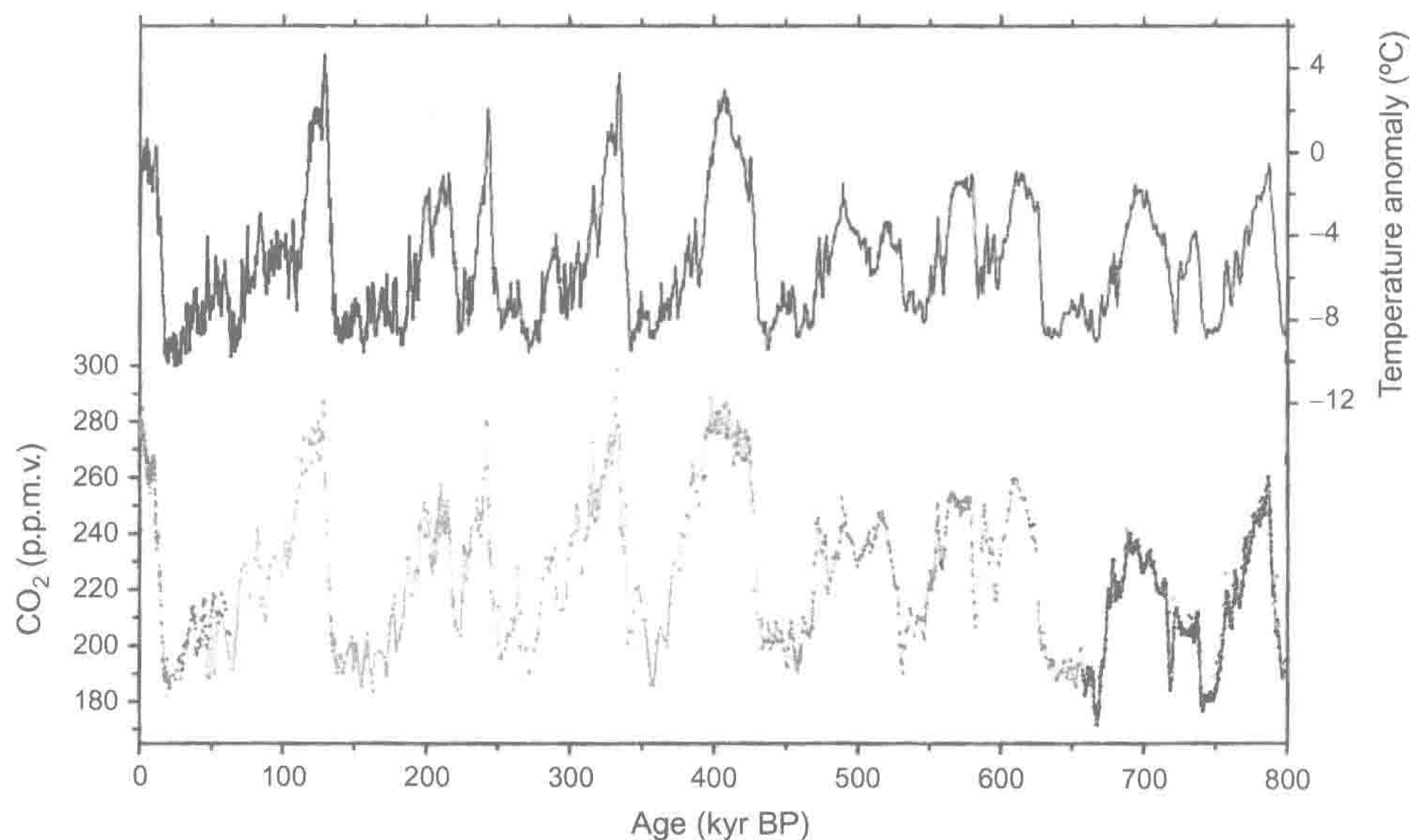


图 1.2 大气 CO_2 浓度和温度的 80 万年记录。表明低温与低 CO_2 浓度相对应周期约 12 万年，与更新世的冰川期有关。

来源：Luthi et al. 2008

图中文字：CO_2（p.p.m.v）：CO_2 浓度（体积 ppm）；Age（kyr BP）：年龄（千年，距今）；Temperature anomaly（℃）：温度变化（℃）。

如果进一步深入研究大气 CO_2 循环，我们可以发现近代大气 CO_2 浓度以极快的速率达到了今天的 400 ppm。这一 CO_2 浓度快速升高始于 8000 年前人类社会和经济的发展，是地球历史上从未经历过的（Fluckiger et al. 2002）。如果过去可以精确预测未来的话，高浓度的大气 CO_2 将引起全球变暖，但是，任何观察到的全球气候变化也必须放到一个长期尺度的气候变化中去，以确认可能的原因（Crowley 2000，Stott et al. 2000）。

地球具有多种反馈机制来缓冲平衡它的化学扰动，这使得稳态模型在很多情形下运行不错。比如，耶鲁大学的 Robert Berner 和他的同事在地质年代尺度下精确描述了碳酸 - 硅酸循环对地球气候变化及大气化学的稳定作用（Berner and Lasaga 1989）。该模型的构建基于 CO_2 和地壳的相互作用关系。大气中的 CO_2 溶于雨水中形成碳酸（H_2CO_3），与地表矿物发生反应，即岩石风化（详见第 4 章）。岩石风化产物则随河水输入海洋（图 1.3）。

在海洋中，石灰石（碳酸钙）和有机物质沉积于海洋沉积物中，因塌陷进入地球的上层地幔中。在地幔中经历成岩过程，钙和硅被转化为硅酸岩矿物，碳以 CO_2 形式经火山喷发释放回大气。在地球上，在过去 2 亿年，整个海洋地壳通过该过程循环（Muller et al. 2008）。地球生命的出现没有加速这一循环，但是可能通过加快陆地岩石风化速率和碳酸沉降进入大海，提高了不同途径物质迁移的数量。

碳酸-硅酸模型是一个稳态模型，假设在不同流动途径中物质传输是均一的，并且不同空间之间物质质量没有因时间而变化。实际上，这样的模型是一个自我调控的系统，火山喷发的高 CO_2 释放时期将引起岩石高风化速率，以减少大气 CO_2 浓度，使该系统恢复平衡。但是，这样的稳态假设在瞬变过程中可能并不存在。比如，4000 万年前始新世火山频发时期暂时提高了大气中 CO_2 浓度，并引起了全球变暖（Owen and Rea 1985）。

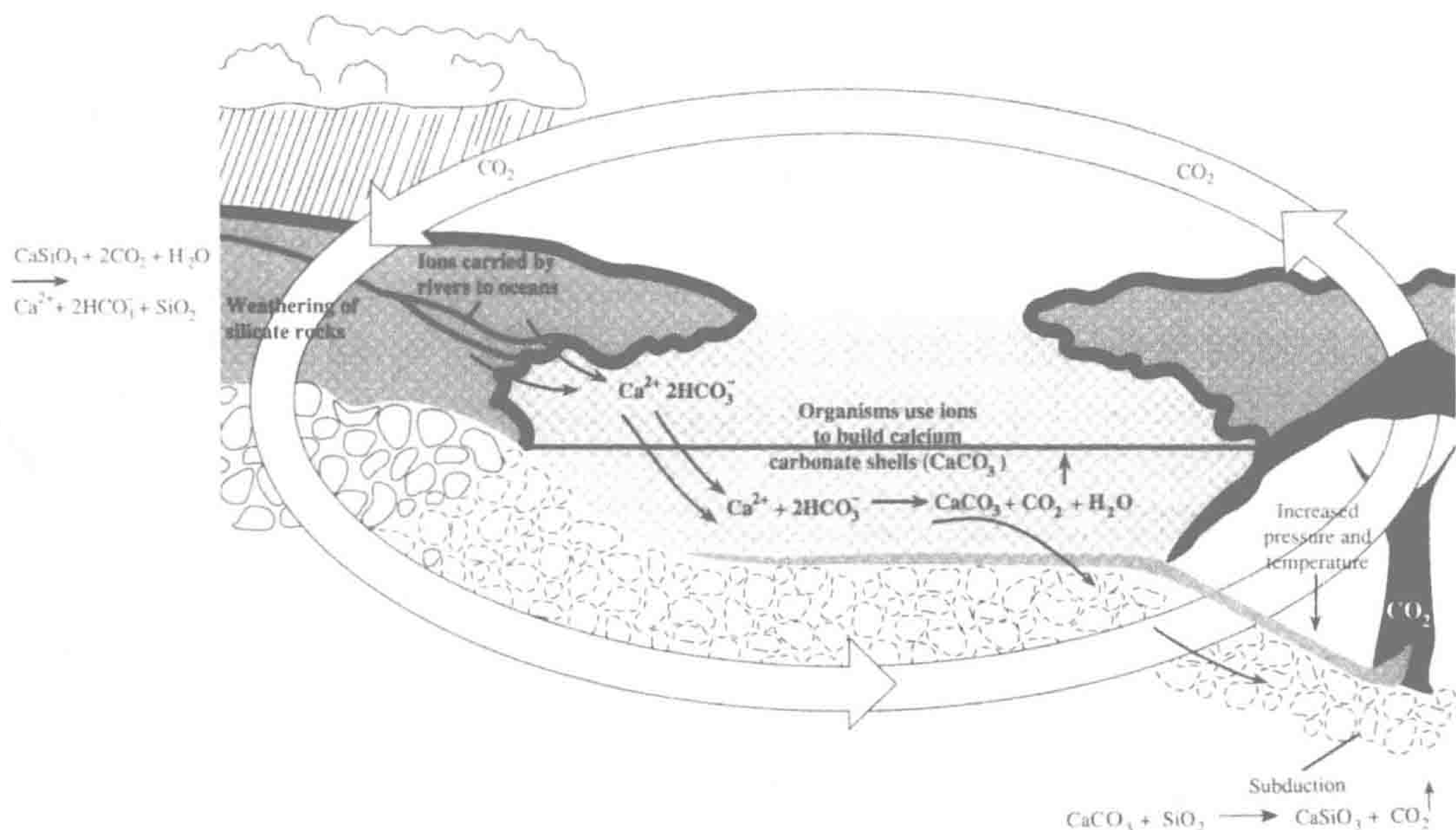


图 1.3　地球表面碳酸和硅酸循环的相互作用。大气 CO_2 的长期作用是使 CO_2 溶于地表水中并参与岩石风化。碳以重碳酸（HCO_3^-）形式输入海洋，形成碳酸沉积物，最后被埋藏在海洋地壳中。当这些碳酸沉积物在地球深层高温和高压下成岩时，CO_2 被再次释放到大气中。

来源：改自 Kasting et al. 1988

图中文字：Weathering of silicate rock：硅酸盐矿化；Ions carried by rivers to ocean：离子随河流进入海洋；Organisms use ions to build calcium carbonate shells（$CaCO_3$）：生物利用离子生成碳酸盐贝壳；Increased pressure and temperature：不断升高的压力和温度；Subduction：地层潜没。

同样非常清楚的是，工业革命以来人类每年向大气排放的 CO_2 量已超过了碳酸-硅酸循环系统或者海洋能吸收的 CO_2 量（详见第 11 章）。

由于大气混合非常均匀，因此大气组成的变化可能是表明人类对地球表面化学改变的最好的证据。当我们清晰地看到大气组成中 CO_2、甲烷（CH_4）和氧化亚氮（N_2O）史无前例地大幅增加，使得由此引起的全球变化受到广泛关注。这些气体是由生物产生的，因此其全球组成中的丰度变化必然是生物圈中生物组成或者活性的巨大变化引起的。

人类活动也改变着地球上其他自然生物化学特性。比如，当人类活动增加土壤侵蚀时，我们改变着向海洋输送沉积物，以及沉积物在海床上沉积的自然速率（Wilkinson and McElroy 2007，Syvitski et al. 2005）。与大气 CO_2 变化一样，因人类活动引起的全球侵蚀变化是由于气候和海平面变化引起的地壳暴露、风化和沉积等速率长期演化的结果（Worsley and Davies 1979，Zhang et al. 2001）。

与地质抬升和地表风化等自然过程相比，人类抽取化学燃料和采集金属矿石实质性地增强了这些物质进入生物圈的速度（Bertine and Goldberg 1971）。比如，对铅矿的开采和工业使用使铅（Pb）在全球河流中的输送增加了约 10 倍（Martin and Meybeck 1979）。近年来，滨海沉积物中 Pb 含量的增加与人类 Pb 使用量直接相关，尤其是含 Pb 汽油（Trefry et al. 1985）。这已远远超出了 Pb 在地球表面的自然迁移（Marteel et al. 2008，

Pearson et al. 2010)。

近期估算表明，全球金属循环被人类活动显著加速（表 1.1）。其中的一些金属被释放到大气中，并被传输到遥远的地区沉降（Boutron et al. 1994）。比如，过去近一个世纪的煤燃烧提高了格陵兰（Greenland）冰层中汞（Hg）的浓度（Weiss et al. 1971）。针对过去 34 000 年间北极冰盖中 Hg 沉降的巨大变化（Vandal et al. 1993），我们必须在过去大气循环 Hg 传输背景下估算近期 Hg 沉降。同样，人类引起的经大气循环的物质传输也必须在地球系统的自然循环背景下去认知（Nriagu 1989）。

表 1.1　一些元素在大气中传输

元素	自然源			人类源		人类源/自然源比值
	陆地尘埃[a]	火山		工业颗粒	化石燃料	
		尘埃	气体			
铝（Al）	356 500	132 750	8.4	40 000	32 000	0.15
铁（Fe）	190 000	87 750	3.7	75 000	32 000	0.38
铜（Cu）	100	93	0.012	2 200	430	13.63
锌（Zn）	250	108	0.14	7 000	1 400	23.46
铅（Pb）	50	8.7	0.012	16 000	4 300	345.83

a. 所有的数据单位为 10^8 g/yr。
来源：Lantzy and MacKenzie，1979。授权使用。

1.3　研究尺度

作为一门学科，生物地球化学具有相当广阔的空间和时间尺度，包括了绝大部分地球历史的地质年代（见封三）。分子生物学家利用他们对化学结构和生物化学分子的空间构象解释了为什么有些生物化学反应比其他反应更容易发生（Newman and Banfield 2002）。基因测序使生物地球化学家能进一步鉴别土壤和沉积物中生活的微生物，以及揭示什么调控这些基因的表达（Fierer et al. 2007）。生理学家测试的是生物活性变化，而生态学家则在确定的景观单元内研究物质和能量的迁移。

地质学家研究岩石和土壤中矿物的化学风化，以湖泊、海洋和大陆冰盖的沉积柱芯来描述地球历史。大气科学家研究不同气体间的反应细节及地球的辐射特性。同时，飞机和卫星的遥感技术使得生物地球化学家能够在最大尺度观测地球，测量地球光合作用（Running et al. 2004），以及跟踪沙漠尘埃绕地传输的过程（Uno et al. 2009）。事实上，现代生物地球化学家所需要的技术非常广泛，许多学生可以找到他们进入这一新领域的切入点。但是，作为一名生物地球化学家的重要挑战来自于整合多学科造就一门新科学。幸运的是，已有一些基本规律可循，具体介绍如下。

1.3.1　热动力学

两个物理化学的基本公理，即热动力学公理，告诉我们能量可以从一种形式向另一种形式转化，并且环境中化学反应同时发生，产生最低的自由能（G）。化学反应的最低自由能代表一种平衡，可以在化合物混合时发现，表现为最大的键合强度和组分的最大

无序状态。根据这些基本公理，生物系统可以创建不平衡的条件，即生物获取能量来抵消那些可能加大无序状态的反应。

即使是一个最简单的细胞，也是一个有序的系统。细胞膜将细胞内部和外部分开，细胞内包括了一系列特殊的生物分子。生物分子是一类键合能相对较弱的物质。比如，打开两个碳原子间的共价键需要 83 kcal/mol，而打开 CO_2 中碳氧双键需要 192 kcal/mol（Davies1972，Morowitz 1968）。在活组织中，主要的生物化学元素——碳（C）、氢（H）、氮（N）、氧（O）、磷（P）和硫（S）间大部分双键键能被降低，或者是键能相对较低的“富电子”键（详见第 7 章）。在有强氧化剂 O_2 存在的大气中，生物分子弱键合能键的存在明显违背了热动力学公理。热动力学可预测这些生物组分同时产生的 CO_2、H_2O 和 NO_3^- 等高键合能分子。实际上，当生物死去后，这些反应是确实发生的。活的生物体必须持续地产生能量来维持热动力学平衡，以防具有高键能氧化分子引起的无序系统。

在光合作用中，植物获取太阳能量，并将高能键合的 CO_2 碳氧键弱化，降低有机物质中的生物化学键能。作为异养生物，食草动物通过摄取植物，利用从低键能向高键能氧化物质（如 O_2）的自然电子流动获得这些能量。异养作用通过氧化有机物质中的碳碳键，将碳转化为 CO_2。还有一系列其他代谢途径发生于其他物质的转化中（详见第 2 章和第 7 章），但在不同反应中，代谢能都是通过电子在物质氧化或还原态间的流动获得的。代谢反应是可能发生的，因为生物可以从环境中获得高浓度的氧化和还原物质。如果没有细胞膜来隔离生物细胞，热动力学可能仅仅预测一个单一的混合体系，而能量转换（比如呼吸作用）则不可能得到预测。

地球表面环境中的游离氧也来自自养光合作用生物（详见第 2 章）。游离 O_2 是已知最强的氧化物质，电子从还原物质向 O_2 的流动释放大量的自由能。因此，大量的自由能释放来自于好氧代谢，包括高效代谢的真核细胞。真核细胞的出现经历了漫长的进化：化石记录表明，从简单活细胞进化到真核细胞经历了约 15 亿年（Knoll 2003）。可以推论的是，真核细胞的进化可能是当环境中 O_2 浓度满足好氧代谢系统的水平后才发生的。也就是说，好氧代谢过程能提供足够的能量，使更高级的生物得以支持其结构和活性。客观来说，真核细胞运行的生物化学反应更快、更高效，但所有的已知生物化学转化在原核生物“王国”中都有发现。

1.3.2 计量学

生物地球化学的第二学科依据源于组成生命的分子（如纤维素、蛋白质等）化学结构中的元素耦合。Redfield（1958）发现，浮游植物生物量中 C、N、P 的组成具有一定的比例，也就是 Redfield 比例（Redfield ratio，详见第 9 章）。Reiners（1986）将这一可预测的计量比例概念扩展到生物圈中的各种生物中，使得我们可以通过测定一种元素而预测另一种元素在生态系统中的迁移。Sterner 和 Elser（2002）将计量学作为生态系统结构和功能的主要调控因素。陆生植物的生长往往取决于其叶片中氮含量和土壤中氮的有效性（详见第 6 章），而磷的有效性则很好地解释了湖泊中藻类的生物量（详见第 8 章）。一些动物群落数量则可以被钠含量预测。钠是生命必需元素，食物钠含量远低于其在生物组织中的含量。

虽然生物量计量学使我们可以预测生物体中元素的浓度，但是生物体元素比值并不像

试剂瓶中丙氨酸的碳氮比那么恒定。比如，一个浮游植物样品由一系列氮磷比不同的物种组成，其氮磷比的加权平均值接近 Redfield 比值（Klausmeier et al. 2004）。当然，大型生物由大量含有不同元素成分的代谢产物（大部分为蛋白质）和结构性物质（如木头或骨头）组成（Reiners 1985，Arrigo et al. 2005，Elser et al. 2010）。从某种意义上来说，吃什么取决于生物本身，但是分解者则能通过调控它们的代谢作用（Manzoni et al. 2008）和酶量（Sinsabaugh et al. 2009）来适应不同的基质，即便是其生物量保持稳定的计量平衡。

有些时候，微量元素调控着大量元素循环。例如，氮循环受催化剂和参与酶的合成及活性辅助因子调控。当氮供应水平低时，基于磷的信号转导激发细菌中固氮基因表达（Stock et al. 1990）。参与固氮作用的固氮酶（nitrogenase）包括了铁和钼。在广袤的海洋中，Falkowski 等（1998）发现陆地沙漠土壤风蚀传输来的铁调控着受固氮作用影响的海洋生产力。同样，当磷供应水平低时，植物和微生物会产生含锌的碱性磷酸酶，降解死亡的生物质释放磷（Shaked et al.，2006）。因此，一些生态系统生产力的激活可以通过添加限制元素本身或者添加微量元素促进其养分获得来实现（Arrigo et al. 2005）。

元素的生命周期也与生物代谢相耦合。生物体将有些元素参与能量反应，而不是将它们整合到生物量中。元素代谢耦合的生物地球化学源于为所有生命提供能量的氧化/还原反应电子传输（Morowitz 1968，Falkowski et al. 2008）。耦合代谢作用列于图 1.4 中。列上的不同元素还原的同时对应行上的元素被氧化。地球上所有的代谢作用都可以被放入这个矩阵中，一些相邻的方格可以放入铁或者其他金属元素到列和行中。这个矩阵包括了一系列地球上可能发生的代谢过程，关键是合适的条件存在（Bartlett 1986）。

Oxidized ⟶ Reduced

Reduced ⟶ Oxidized	H_2O/O_2	C	N	S
H_2O/O_2	X	Photosynthesis $CO_2 \longrightarrow C$ $H_2O \longrightarrow O_2$		
C	Respiration $C \longrightarrow CO_2$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	X	Denitrification $C \longrightarrow CO_2$ $NO_3 \longrightarrow N_2$	Sulfate-Reduction $C \longrightarrow CO_2$ $SO_4 \longrightarrow H_2S$
N	Heterotrophic Nitrification $NH_4 \longrightarrow NO_3$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	Chemoautotrophy (Nitrification) $NH_4 \longrightarrow NO_3$ $CO_2 \longrightarrow C$	Anammox $NH_4 + NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	?
S	Sulfur Oxidation $S \longrightarrow SO_4$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	Chemoautotrophy (Sulfur-based Photosynthesis) $S \longrightarrow SO_4$ $CO_2 \longrightarrow C$	Autotrophic Denitrification $S \longrightarrow SO_4$ $NO_3 \longrightarrow N_2/NH_4$	X

图 1.4　基于氧化和还原耦合反应的胞内代谢矩阵图。生物细胞或者生物共生体还原每列上的元素，同时氧化每行上的元素。

来源：Schlesinger et al. 2011

图中文字：Reduced: 还原; Oxidized: 氧化; Respiration: 呼吸作用; Heterotrophic Nitrification:异氧硝化作用; Sulfur Oxidation: 硫氧化作用; Photosynthesis: 光合作用; Chemoautotrophy (Nitrification): 化学自养硝化作用; Chemoautotrophy (Sulfur-based Photosynthesis): 化学自养含硫光合作用; Denitrification: 反硝化作用; Anammox: 厌氧氧化; Autotrophic Denitrification: 自养反硝化作用; Sulfate-Reduction: 硫酸还原作用。

1.3.3　大尺度试验

生物地球化学家经常进行大尺度的试验来验证自然生态系统对人类干扰的响应。Schindler（1974）在加拿大一个湖泊中加磷来验证关键元素限制下的湖泊藻类生长（图 1.5）。Bormann 等（1974）将整个流域的树砍去来验证植被对生态系统养分蓄存的作用。还有一些试验在森林、草地和沙漠生态系统中提高 CO_2 浓度来模拟植物在未来地球环境中的生长（详见第 5 章）。海洋地理学家也在大面积的海区加铁来验证铁是否限制海洋浮游植物的生长（详见第 9 章）。大多数情况下，这样的大型试验用于验证相关模型预测并校正它们。



图 1.5　生态系统水平的试验。一个湖被分为两部分，一半（远处）加入磷，而近端的湖泊作为对照。施用磷的一半湖泊出现固氮光合细菌的暴发。
来源：Schindler（1974）：www.sciencemag.org/content/184/4139 /897.short. 授权使用。

1.3.4　模型

当经验性的观测积累到一定程度时，生物地球化学家常常构建数学模型来研究生态系统运行。数学方程能表述什么调控物质和能量在生物体或者生态系统某一组分（比如土壤）中的迁移转化。这些数学方程通常遵循热动力学和计量学的原则。这样的模型使我们能确定什么过程调控生态系统生产力和生物地球化学循环，以及认知我们知识的不足。模型能可靠地重演历史过程，使我们能认知生态系统对未来非自然环境变化干扰的响应行为。

1.4　Lovelock 的盖亚假设（即地球是一个生物体）

出版于 1979 年的颇具争议的《盖亚假设》一书中，Lovelock 专注于当今地球的化

学现状，尤其是大气层，认为当今地球处于极端不寻常和热动力学不平衡状态。大气中 21%O_2 的含量具有鲜明的生命特征，但其他气体（如 NH_3 和 CH_4）过高浓度的存在与一个富含 O_2 的大气是不协调的（详见第 3 章）。即使已知众多与岩石圈矿物和有机碳反应会消耗 O_2，但地球大气中 O_2 浓度保持不变。Lovelock 进一步认为地球的反射率也是受生物圈调控的，因为在地球历史上太阳辐射发生过巨大变化，但是地表温度变化相对较小（Lovelock 1983）。

Lovelock 认为我们星球状态的众多不寻常之处主要是生物圈活动的结果。事实上，《盖亚假说》认为生物圈的演变调控地球状态以满足其生命的延续。在 Lovelock 看来，地球功能就是一个“超级生物体”提供星球内部平衡。面对这么一个欣欣向荣和令人激动的新科学领域，其他学科研究者则强烈不同意，不是否定生物因子对地球现状的巨大影响，而是不能接受地球有目的的自我调控假设（Lenton 1998）。

和所有的模型一样，《盖亚假设》也是一个颇受争议的假设，但是人类对生物圈改变的快速进程需要得到更多关注。一些生态学家已经注意到生态系统功能发生质变的趋势，即使人类即刻停止这种影响，系统仍不能回到其起始状态，呈不可逆趋势（Scheffer et al. 2009）。其他科学家试图定量这些阈值，以便我们能及时发现（Rockstrom et al. 2009）。由于这些努力，政策制定者迫切需要生物地球化学家们给出一个清晰的结论，包括生态系统如何运行、人类干扰的影响和程度，以及人类的应对措施。

推荐阅读

Gorham, E. 1991. Biogeochemistry: Its origins and development. *Biogeochemistry* 13:199–239.
Kump, L.R., J.F. Kasting, and R.G. Crane. 2010. *The Earth System*, second ed. Prentice Hall.
Lovelock, J.E. 2000. *The Ages of Gaia*. Oxford University Press.
Sterner, R.W., and J.J. Elser. 2002. *Ecological Stoichiometry*. Princeton University Press.
Smil, V. 1997. *The Cycles of Life*. Scientific American Press.
Volk, T. 1998. *Gaia's Body*. Springer/Copernicus.
Williams, G.R. 1996. *The Molecular Biology of Gaia*. Columbia University Press.

CHAPTER 2

第2章 起　　源

提　纲

2.1 引　　言

氢（H）、碳（C）、氮（N）、氧（O）、磷（P）和硫（S）六大元素是生物组织的大量组成元素，约为生物圈总质量的 95%。还有 25 种其他元素至少是某一生命体所必需的。随着我们对微量元素生物化学作用的认知，这个生命必需元素清单有可能继续增加（Williams and Fraústo da Silva 1996）[①]。在元素周期表中（见封二），几乎所有原子数小于碘（53）的元素都是生物所必需的。虽然生物能影响一些更重元素的分布和丰度，但生物圈主要由较“轻”的元素组成（Deevey 1970；Wackett et al. 2004）。最终，生物生存环境和当今生物地球化学研究领域是由我们所在银河系的相对化学元素丰度决定的，同时受这些元素在地球表面的浓度和再分布的影响。

在本章中，我们将验证天体物理学家提出的元素来源模型。然后，我们研究太阳系及其恒星形成的模型。有证据表明，地球形成之初的 10 亿年，生命尚未出现之际，其表面发生巨大变化。早期地球分异随其表面冷却形成最早的海洋，海洋是生命起源的场所。之后由于生命进化和扩增形成了我们现代地球的状态。在本章中，我们将学习具有生命特征和影响地球生物地球化学的主要新陈代谢途径。这一章将以地球上发生的行星

---

① 已知砷是一些生物的必需微量元素，但是最近有研究表明细菌以砷替代磷生长（Wolfe-Simon et al. 2011），这种观点已被质疑（Erb et al. 2012）。

进化过程及其与邻居金星和水星的比较讨论结束。

2.2 元素起源

所有关于化学元素起源的模型都源自宇宙中元素的相对丰度。对元素丰度的估算来自于遥远银河系恒星的光谱辐射和太阳的辐射（Ross and Aller 1976）。分析陨石为我们提供了太阳系元素组成信息（图 2.1）。以下两点是显而易见的：①除了锂（Li）、铍（Be）和硼（B）以外，原子序数小于 30 的“轻”元素在陨石中要比“重”元素丰度高；②尤其在“轻”元素中，相似原子质量的双原子序数元素比单原子序数元素丰度更高。

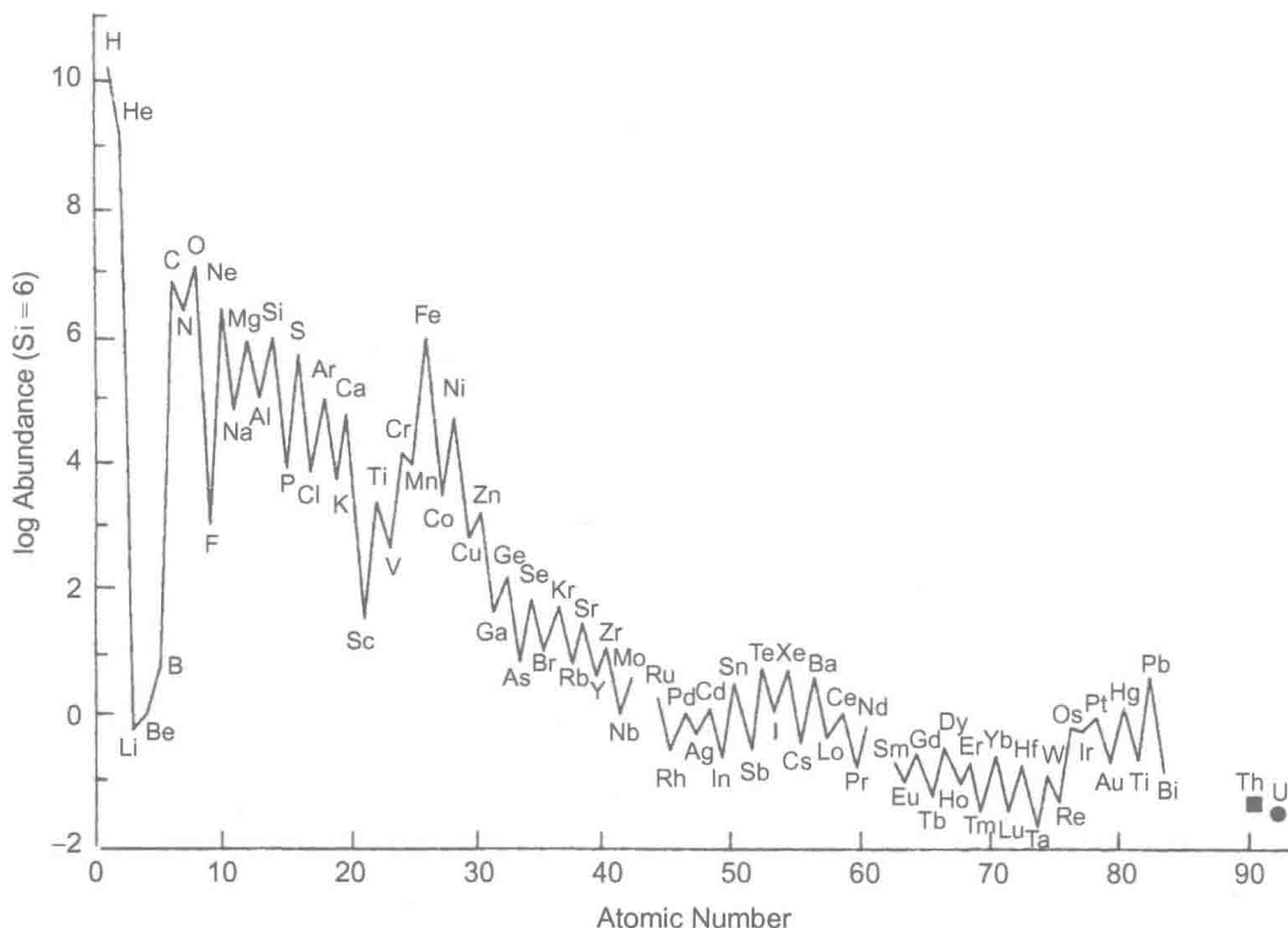


图 2.1 太阳系中元素相对丰度，即所谓的宇宙丰度。本图横坐标以原子序数排列，纵坐标为元素丰度（对数值），以硅=1 000 000 为比例进行绘制。

来源：Brownlee（1992）以 Anders and Grevesse（1989）数据绘制。

图中文字：log Abundance（Si=6）：丰度对数（Si = 6）；Atomic Number：原子序数。

天体物理学的中心理论认为宇宙始于约 137 亿年前的大爆炸（The Big Bang）（Freedman and Madore 2010）。大爆炸会引起理论上的基础粒子（即夸克）经核聚变形成质子（^{1}H）和中子，质子和中子进一步核聚变形成一些简单的原子核（^{2}H、^{3}He、^{4}He 和小部分 ^{7}Li）。详见 Malaney 和 Fowler（1988）、Pagel（1993）和 Copi 等（1995）的研究。大爆炸后，宇宙开始进一步向外扩张，温度和压力快速降低，在星际空间通过核聚变进一步产生更重的元素。另外，原子质量为 5 和 8 的元素不稳定，大爆炸形成的高丰度元素（即 ^{1}H 和 ^{4}He）不会通过核聚变产生相应的持久性重元素。因此，大爆炸理论可以解释原子质量小于 ^{7}Li 的元素起源，但是，更重元素则起源于 10 亿年后宇宙恒星的形成。

关于恒星内更重元素合成的模型由 Burbidge 等（1957）首先提出，他列举了一系列在大质量恒星进化过程中可能合成更重元素的途径（Fowler 1984，Wallerstein 1988，Trimble 1997）。随着恒星的进化，恒星核内氢（H）经核聚变转化为氦（He），其丰度逐渐降低。当核聚变产生的热能逐渐冷却，恒星在其重力的作用下开始向内塌陷。这种塌陷增加了恒星内部温度和压力，直至 He 经两步核聚变反应形成碳（C），即所谓的“氦过程”（triple-alpha process）。首先，



$$^{4}He+^{4}He \rightleftharpoons ^{8}Be \tag{2.1}$$

然而，^{8}Be 同时快速分裂成为 ^{4}He，但是少量的 ^{8}Be 短暂存在，在合适的条件下与氦聚变反应产生碳：



$$^{8}Be+^{4}He \longrightarrow ^{12}C \tag{2.2}$$

这一所谓的氦“燃烧”反应的主要产物是 ^{12}C，而反应速率决定了碳在宇宙中的丰度（Oberhummer et al. 2000）。^{16}O 由一个 ^{12}C 和一个 ^{4}He 聚变生成，而 ^{14}N 则是一个 ^{12}C 持续与质子聚合。当 He 的供应开始下降时，第二阶段的恒星塌陷开始，大质量恒星内发生一系列核聚变反应（Fowler 1984）。首先，两个 ^{12}C 原子核聚变成 ^{24}Mg（镁），部分镁丢失一个α粒子（^{4}He）形成 ^{20}Ne（氖）。接着，氧燃烧产生 ^{32}S，相当部分硫丢失一个α粒子生成 ^{28}Si（硅）（Woosley 1986）。

大质量恒星上发生的一系列核聚变反应是宇宙中一直到铁的偶数原子序数元素形成的主要合成途径，也就是所谓的“星体核合成反应”（Fowler 1984，Trimble 1997）（小恒星，比如我们的太阳，没有完全经历所有的反应和持续燃烧，正逐渐变成白矮星）。这些核聚变反应释放能量，不断形成稳定的原子核（Friedlander et al. 1964）。然而，生成比铁重的原子核需要更多的能量，因此，恒星核主要由铁组成，不能进一步发生核聚变。这导致恒星灾难性的塌陷和爆炸，形成我们认为的超新星。更重的元素在稳定恒星（S 过程）内部深处或者在超新星形成的爆炸过程（R 过程）中通过铁不断捕获中子而形成（Woosley and Phillips 1988，Burrows 2000，Cowan and Sneden 2006）。一颗超新星可将所有的恒星组成成分以热气体形式散入宇宙空间（Chevalier and Sarazin 1987）。

这一模型诠释了一系列关于宇宙化学元素丰度的观测现象。首先，除了构建宇宙的基础元素氢和氦以外，元素丰度随其原子序数增加呈对数下降。但是，随着宇宙的成熟，在恒星进化过程中越来越多的氢将被转化成更重的元素。天体物理学家认为年轻的第二代恒星，比如我们的太阳，形成于以前超新星的残留物，因为它们比至今仍以氢燃烧反应主导的、早期形成的第一代恒星含有丰度更高的铁和更重的元素（Penzias 1979）。我们应该感谢大质量恒星的核聚变反应，使它们形成了大多数生命所必需的化学元素。

其次，由于第一阶段通过核聚变形成的所有元素（除锂外）都具有偶数原子质量（如 ^{4}He 和 ^{12}C），宇宙中偶数原子序数轻元素相对丰富。奇数原子序数轻元素是在大质量恒星内部（S 过程），其原子核通过捕获一个中子形成和更重的偶数原子序数原子核分裂形成的。大多数情况下，奇数原子序数原子核的稳定性要比相邻的偶数原子序数原子核弱，因此，我们可以预测奇数原子序数原子核相对丰度要小些。例如，磷形成的反应：



$$^{16}O+^{16}O \longrightarrow ^{32}S \longrightarrow ^{31}P+^{1}H \tag{2.3}$$

所以，磷较其元素周期表中相邻的元素 Si（硅）和 S（硫）的丰度要低（图 2.1）。非常有意思的是，因此形成的宇宙低丰度 P（磷）在当今地球生物圈中亦是常常缺乏的（Macia et al. 1997）。

而宇宙中 Li、Be 和 B 的低丰度是由于起始核聚变反应跳过了原子质量为 5~8 的原子核，直接生成了 ^{12}C，如反应式（2.1）和式（2.2）。显然，大多数的 Li、Be 和 B 形成于星际空间较重元素受到宇宙射线轰击产生的分裂（Olive and Schramm 1992，Reeves 1994，Chaussidon and Robert 1995）。

这一关于元素起源和丰度的模型给生物地球化学提供了一些基本原则。所有的事物是平等的，我们可以预期形成生命的化学环境亦是比较接近于元素宇宙丰度的。因此，生物化学分子进化的过程也可以预期是优先利用那些原始环境中丰度较高的轻元素。这样也就不难理解，在生物组织中没有比铁更重的常量元素，并且在这些轻元素中，生物化学必需元素除了痕量的 B，没有 Li 和 Be（Wackett et al. 2004）。生命的组成与宇宙的组成惊人一致，正如 Fowler（1984）说的那样，我们是“一颗小小的星尘”。

2.3 太阳系和固体地球起源

银河系形成于大约 125 亿年前（Dauphas 2005），因此，第一批恒星和星系形成于大爆炸后 10 亿年内（Cayrel et al. 2001）。第二代恒星，比如我们的太阳，形成于约 45.7 亿年前（Baker et al. 2002，Bouvier and Wadhawa 2010）。现有的太阳系起源模型认为太阳及其行星起源于星际间由气体和尘埃形成的星云，也可能包括了超新星的残体（Chevelier and Sarazin 1987）。这一物质星云可能是宇宙元素复合体的组成（图 2.1）。当太阳及其行星开始收缩，形成一个个重力场，捕获物质增加各自个体质量。高密度的太阳质量经收缩形成的压力使得氢向氦的核聚变反应变得非常容易。

太阳系的行星形成起始于太阳系星云中由尘埃聚合的小行星（Beckwith and Sargent 1996，Baker et al. 2005）。小行星间的碰撞形成行星，这个过程应该是非常快速的。一些证据表明小行星形成于太阳系形成的第一个百万年间（Srinivasan et al. 1999，Yin et al. 2002，Alexander et al. 2001），并且多数恒星在其最初形成的 4 亿年间失去了由气体和尘埃形成的行星盘（Habing et al. 1999）。最近的观测表明，相似的过程正在银河系另一颗恒星——绘架座 b（b Pictoris）发生（Lagage and Pantin 1994，Lagrange et al. 2010），并且在银河系有不计其数的其他恒星也被与地球同样大小或者更大的行星所环绕（Gaidos et al. 2007，Borucki et al. 2010，Lissauer et al. 2011）。

总的来说，原始的太阳星云可能由 98%的气态元素（H、He 和惰性气体）、1.5%的冰状固体（H_2O、NH_3 和 CH_4），以及 0.5%的岩石固体物质组成，但是不同行星组成成分取决于行星相对于太阳的位置及其生长速率（McSween 1989）。“内圈”行星[水星（Mercury）、金星（Venus）、地球（Earth）和火星（Mars）]形成于太阳星云中很热的区域，温度可能达到 1200K（Boss 1988）。与宇宙丰度相比，金星、地球和火星丧失了轻元素，主要由在高温收缩过程产生的硅酸盐矿物，以及大量的 FeO（McSween 1989）组成。地球的平均密度大约为 5.5 g/cm^3。靠近太阳的内圈高密度行星区别于外圈低密度大行星，即气态巨行星。气态巨行星一般捕获大量原始太阳星云中的轻质组分（表 2.1）。

木星（Jupiter）的平均密度为 1.3 g/cm^3，其全部的组成与太阳系元素丰度没有区别（Lunine 1989，Niemann et al. 1996）。一些天文学家指出，木星富氢大气与从来没有“燃烧”过的“棕矮星（browndwarfs）”组成相似（Kulkarni 1997）。

表 2.1　行星的性质

行星名	直径（10^8cm）	体积（10^{26}cm^3）	质量（10^{27}g）	密度（g·cm^{-3}）	校正密度（g·cm^{-3}）
水星	2.44	0.61	0.33	5.42	5.4
金星	6.05	9.3	4.9	5.25	4.3
地球	6.38	10.9	6.0	5.52	4.3
火星	3.40	1.6	0.64	3.94	3.7
木星	71.90	15 560	1 900	1.31	$<$1.3
土星	60.20	9 130	570	0.69	$<$0.7
天王星	25.40	690	88	1.31	$<$1.3
海王星	24.75	635	103	1.67	$<$1.7

注：太阳质量为 1.99×10^{33}g，是木星的 1000 倍。行星的密度应该是没有重力挤压下的密度。
来源：引自 Broecker（1985，p.73），哥伦比亚大学 Lamont Dougherty 实验室授权使用。

与原始太阳星云元素相比，地球化学组成是一个有选择的复合体，尤其是原始地球轨道。地球质量的绝大部分增加于 45 亿年前，即原始太阳系形成的 1 亿年内（Allegre et al. 1995，Kunz et al. 1998，Yin et al. 2002，Touboul al et. 2002，Jackson et al. 2010）。关于地球起源和发育有一系列不同的理论。其中一种理论认为地球可能通过同质积聚过程形成，也就是说在地球的形成初期可能已经捕获了一些组成相对相似的小行星（Stevenson 1983，2008）。

小行星碰撞产生的动能（Wetherill 1985）及其内部放射性衰变产生的热能（Hanks and Anderson 1969）会加热原始地球到铁、镍和其他金属熔点，形成岩浆海。这些重元素“熔化”自星际物质，沉积到地球内部，形成地核（Agee 1990，Newsom and Sims 1991，Wood et al. 2006）。

当地球冷却后，更轻的矿物逐渐固化，形成由顽火辉石（$MgSiO_3$）为主、间有橄榄石（$FeMgSiO_4$）的地幔，以及低密度铝硅酸盐矿物（基本为长石）为主的地壳（第 4 章）。因此，不论在宇宙和整个地球中铁的丰度如何，地壳都是由 Si、Al 和 O 组成（图 2.2）。地壳铝硅酸盐岩石“浮”在较重的地幔液态岩石之上（图 2.3；Bowring and Housh 1995）。

地球起源的另一个理论认为小行星和其他物质特性在行星生长过程的时间尺度上是不均一的。异质积聚理论认为地幔组成物质达到地球要晚于地核组成物质（Harper and Jacobsen 1996，Schonbachler et al. 2010），而来自于流星的碳质球粒陨石形成的较年轻地球表层，是地球上轻元素和可挥发物的主要来源（Anders and Owen 1977，Wetherill 1994，Javoy 1997，Kramers 2003）。这两种地球生长理论并不是相互孤立的，也可能是地球质量的大部分来自于同质积聚，而较新地层来自陨石物质（Willbold et al. 2011）。

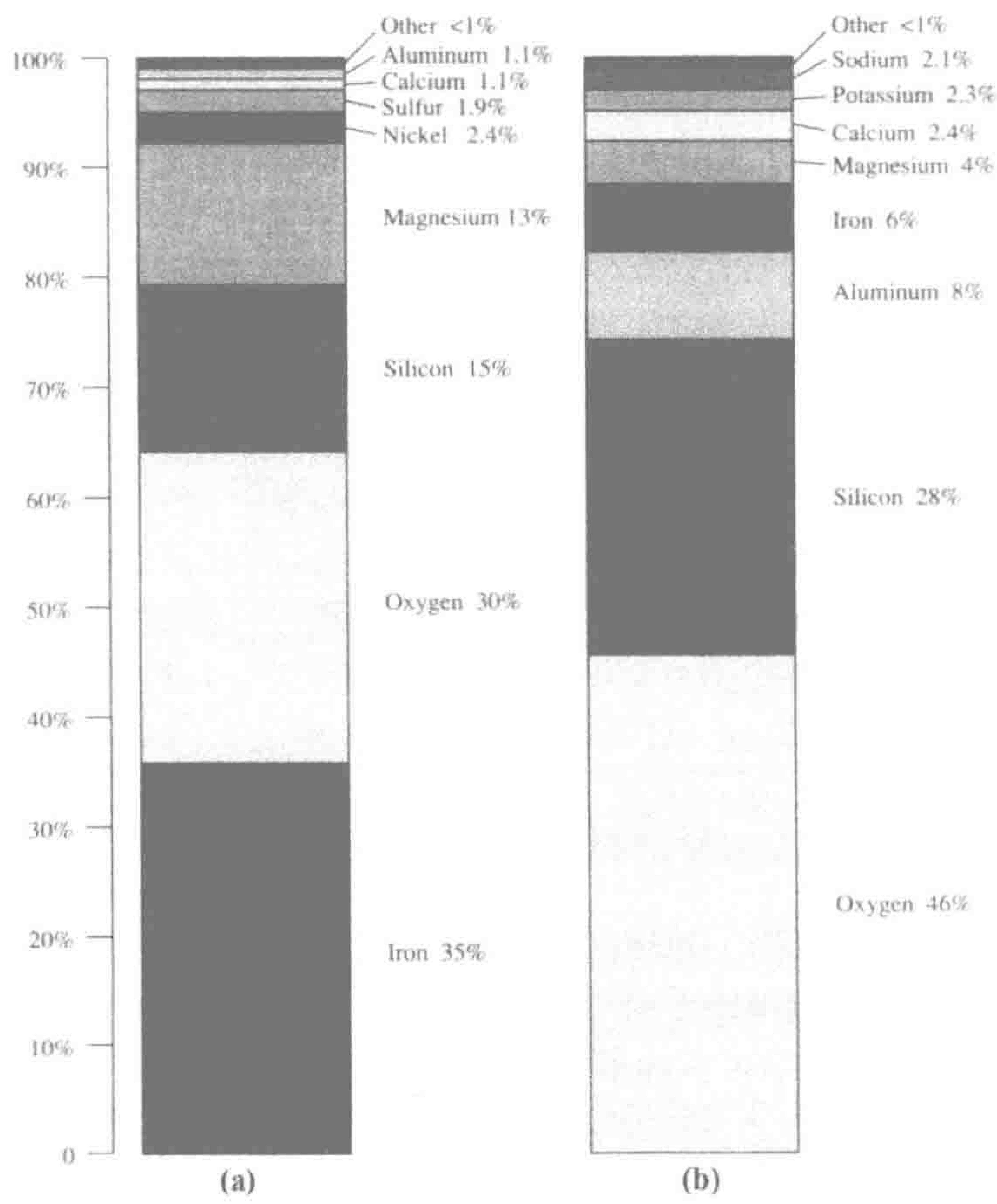


图 2.2 整个地球（a）和地壳（b）中元素的重量相对丰度。

来源：引自 *Earth*（第 4 版），Frank Press 和 Raymond Siever 编著，W.H. Freeman and Company 版权 1986，授权使用。
图中文字：均为元素名称，请查封二元素周期表。

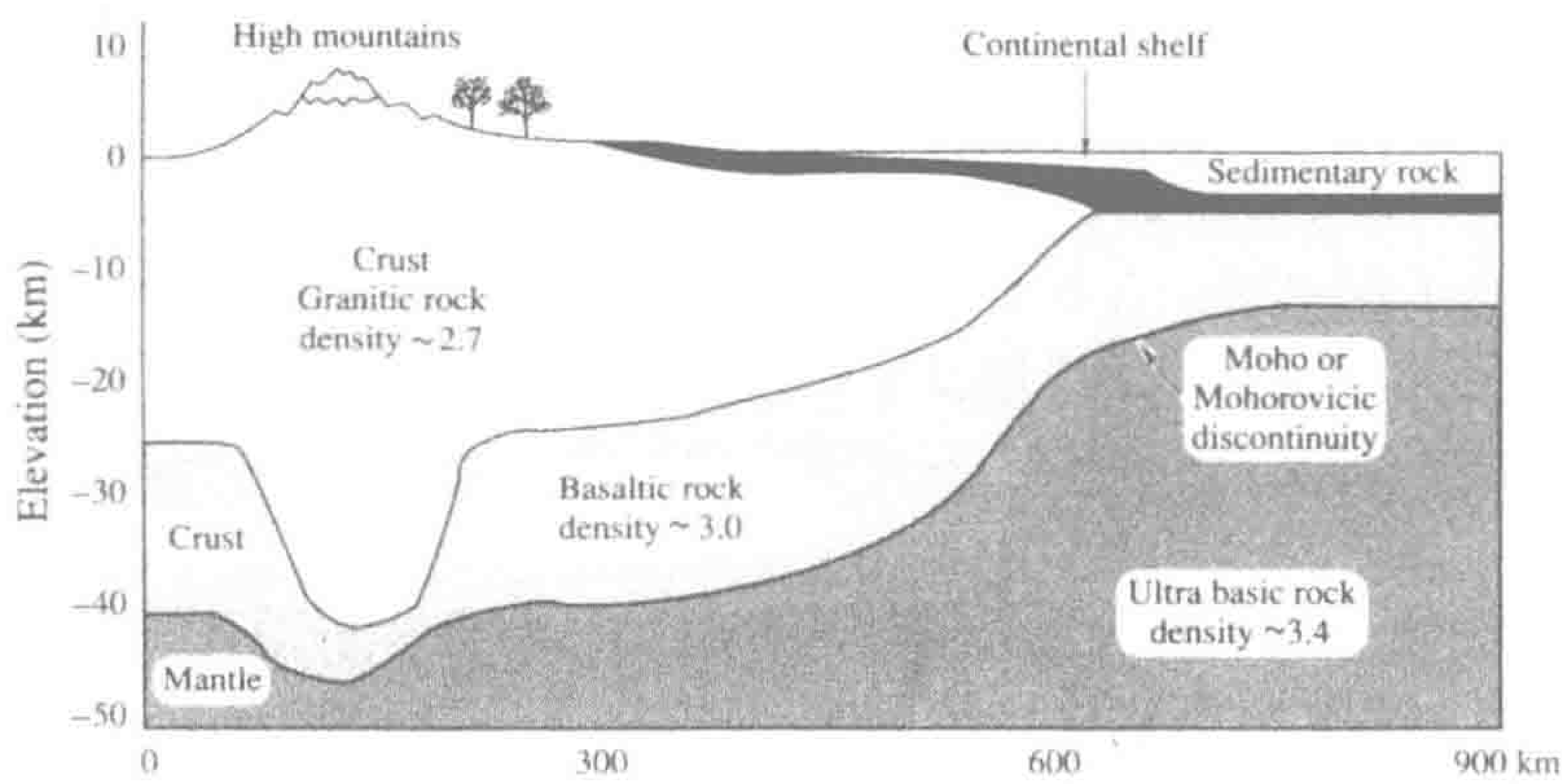


图 2.3 地球表面地质剖面。陆地地壳以花岗岩为主，大部分由 Si 和 Al 组成（第 4 章）。海洋地壳以玄武岩为主，大部分由 Si 和 Mg 组成。花岗岩和玄武岩的密度都小于由超基性岩组成的上层地幔，超基性岩由橄榄石（$FeMgSiO_4$）为主要矿物组分。

来源：Howard and Mitchell（1985）

图中文字：elevation：深度，high mountains：高山，continental shelf:大陆架，crust granitic rock density：地壳花岗岩密度，crust basaltic rock density：地壳玄武岩密度；mantle：地幔；Moho or Mohorovicic discontinuity：地壳与地幔间的不连续界限；ultra basic rock density：超基性岩。

在后期的积聚过程中，地球受一星体的撞击，即忒伊亚（Theia）原始行星；撞击产生的原始行星碎片进入地球轨道，形成月球（Lee et al. 1997）。月球的年龄估计为 45.27 亿年（Kleine et al. 2005）。地球的早期历史可能被多次撞击，但根据月球上陨石坑的年龄推算，大多数大撞击大约发生在 20 亿年前（Neukum 1977，Cohen et al. 2000，Bottke et al. 2012）。虽然地球在整个历史演变中不断捕获宇宙物质，但现代地球捕获的宇宙物质（8×10^{9}~38×10^{9}g/年；Taylor et al. 1998，Love and Brownlee 1993，Cziczo et al. 2001）相对于地球质量（6×10^{27}g）是非常小的。

然而，来自不同理论的一系列证据表明，原始地球缺少来自太阳星云的大气层，也就是说原始大气层。在早期不断生长的地球由于重力场太弱不能吸持气态元素，而捕获的小行星由于过小和过热亦无法携带入挥发性物质。忒伊亚（Theia）原始行星的撞击也可能将原始地球大气层中挥发性物质吹走。现今，火山喷发释放出一些内部的惰性气体，如 ^{3}He（氦）、^{20}Ne（氖）和 ^{36}Ar（氩），都是来自于太阳星云的。这些惰性气体是由球状陨石输入的，但没有在原始地球过程中损失，可能是被岩浆包裹形成气泡（Lupton and Craig 1981，Burnard et al. 1997，Jackson et al. 2010）。不然，地球大气层可能存在其他来源。

假如现今的地球大气层主要部分来自于太阳星云的话，那么地球大气层气体应该具有部分太阳元素丰度（如图 2.1 所示）。^{20}Ne 是非常有价值的气体元素：不存在进一步的已知衰变，由于太重未能逃离地球重力场，并且亦不为地壳矿物反应所消耗（Walker 1977）[①]。因此，现有 ^{20}Ne 在大气层的丰度可以代表其来自太阳星云的原始丰度。假设其他太阳星云气体到达地球与 ^{20}Ne 一样，我们可以据此计算地球原始大气层的总质量，即现有太阳星云中其他不同气体丰度乘以现今地球大气中 ^{20}Ne 丰度。比如，太阳星云中氮气与氖气比例是 0.91（图 2.1）。如果现今地球大气氖气质量（6.5×10^{16}g）都来自原始太阳星云源，那么地球大气中来自太阳星云的质量为 $0.91\times6.5\times10^{16}$g。这一氮气质量（$5.9\times10^{16}$g）远小于现今地球大气中的氮气质量（$39\times10^{20}$g）。因此，现今地球大气中氮气必然来自于其他来源。

2.4　大气和海洋起源

地球中一系列较“轻”的元素可能来自于碳质球粒陨石组成中的硅酸盐矿物，可能主要发生在地球生长的后期外表（Javory 1997）。即使现在，地球地幔中的许多硅酸盐矿物中也包括这些元素，如氧和氢是其晶体结构的重要组成（Bell and Rossman 1992，Meade et al. 1994）。地球生物化学所注重的是这些碳质球粒陨石中一般含有 0.5%~3.6% 的碳和 0.01%~0.28%的氮（Anders and Owen 1977），是生物圈中这些元素的原始来源。

地球大气层的起源与地壳外形及演变密切相关，而这区别于地幔中源于大碰撞和内部放射衰变引起的热融化-密度分层作用（Fanale 1971，Stevenson 1983，Kunz et al. 1998）。在热融化过程中，H、O、C 和 N 等元素以火山气形式从地幔中溢出。一些证据表明陆

---

① ^{20}Ne 是氖的一种同位素。一种元素的同位素具有相同的质子数、不同的中子数，因此其原子质量不同。自然产生的元素一般是多种同位素的混合物，它们标注的原子质量是该混合物的平均值。在元素周期表中，大部分元素有 2 个或者更多的同位素，前 80 种元素具有 254 种稳定性同位素（即非放射性）。

地地壳已存在了44亿年（Wilde et al. 2001，Watson and Harrison 2005，O'Neil et al. 2008），其体积在地球形成过程中不断增加（Collerson and Kamber 1999，Abbott et al. 2006，Hawkesworth and Kemp 2006）。所以，大气层的间接积累开始于地球历史的早期（Kunz et al. 1998）。

当代，地球表面火山喷发释放大量不同的气体。这些与岛屿（如夏威夷群岛）玄武岩喷发相关的气体释放可以很好地表征地幔气体损失（脱气过程），因为这些气体很少被较年轻玄武岩覆盖的地壳物质所污染（Marty 2012）。表2.2给出了不同火山爆发时释放气体的组成。就其组成而言，水汽是主要成分，但包括少量的C、N和S等气体（Tajika 1998）。火山喷发是一种地球内部气体脱气的途径，其释放的气体与次生地球表面大气观测到的来源一致，大部分来自于固体物质。最早期的地球大气层由H_2、H_2O、CO和CO_2组成，源于坠入地球的球状陨星物质（Schaefer and Fegley 2010）。H等一系列元素可以融解于岩浆中，因此，在地幔中储存了很大一部分地球的水、碳和氮（Bell and Rossman 1992，Murakami et al. 2002，Marty 2012）。在地质年代过程中，地幔脱气的总量并不知晓，但是根据地幔^{40}Ar含量估算大约50%被损失（Marty 2012）。

表2.2 火山喷发气体组成

火山	单位	H_2O	H_2	CO_2	SO_2	H_2S	HCl	HF	N_2	NH_3	O_2	Ar	CH_4	文献
俄罗斯Kudryavy火山	摩尔%	95.00	0.56	2.00	1.32	0.41	0.3700	0.030	0.21	—	0.03	0.002	0.002	Taran et al. 1995
哥伦比亚Nevado del Ruiz火山	重量%	94.90		2.91	2.74	0.80	0.0052							Williams et al. 1986
俄罗斯Kamchatka火山	体积%	78.60	3.01	4.87	0.03	0.16	0.5700	0.056	11.87	0.11	0.01	0.06	0.44	Dobrovolsky 1994

地球上氩气同位素比值（$^{40}Ar/^{36}Ar$）表明我们当代大气中氩气主要来自于地幔的气体损失。地球上^{40}Ar同位素全部来自于地幔中^{40}K的衰变（Farley and Neroda 1998），而^{36}Ar同位素则全部来自于太阳星云。比如，惰性元素^{20}Ne由于太重而没有逃逸地球重力场。因此，地球大气中^{36}Ar含量表示原始大气（即太阳星云）的残留，而^{40}Ar则指示为地壳气体损失的部分①。当今地球大气中$^{40}Ar/^{36}Ar$比值接近300，这表明99.7%的氩来自于地球内部的气体损失。相反，应用Viking空间望远镜观测到的金星大气层$^{40}Ar/^{36}Ar$比值高达2750（Owen and Biemann 1976）。该观测结果支持这一新假设，亦表明金星损失了其大量的原始大气，现有大气主要来自金星内部的脱气作用（Carr 1987）。

地球地幔中N_2和^{40}Ar的比值与现有大气中的这一比值非常相近（大约80），表明地球表面这两种元素来源一致（Marty 1995）。毫无疑问，火山喷发释放和地幔脱气作用在地球历史早期是最大的。以现代火山释放N_2通量（0.78×10^{11}~1.23×10^{11}g/yr；Sano et al. 2001，Tajika 1998）估算45亿年地球生成过程的N_2排放量，其质量相对于地球大气中现有的氮质量（大约50×10^{20} g；表2.3）仍然是非常小的。同时，有部分氮在地壳潜没（subduction）时也会重新进入地幔中（Zhang and Zindler 1993）。

彗星对地球大气后期的形成可能是有贡献的（Chyba 1990a）。但即便如此，其影响也是很小的，因为彗星Hale Bopp和其他彗星冰尘中H同位素比值与地球水的比值并不匹配（Meier et al. 1998）。然而，非常难解释月球表面冰的存在，月球气体损失对其大

① 大气中很少一部分^{40}Ar可被宇宙射线轰击衰变成^{35}S（Tanaka and Turekian 1991）。

气的贡献要小于彗星对其表面的后期影响（Clark 2009，Sunshine et al. 2009，Colaprete et al. 2010，Zuber et al. 2012）。

当地球非常热的时候，挥发性物质保留在大气层中，但当地球表面温度下降时冷凝成水，原始大气冷凝成水形成了原始海洋，这其中必然会有暴雨！一些证据表明地球表面存在液态水达 43 亿年（Mojzsis et al. 2001，Wilde et al. 2001）。虽然来自后期大陨星撞击产生的热量使早期海洋的液态水短暂蒸发（Sleep et al. 1989，Abramov and Mojzsis 2009），但地质记录表明地球表面液态水在过去 38 亿年间持续存在。确切地说，无论是否有这些陨星的撞击，地球拥有温带气候近 34 亿年之久（Hren et al. 2009，Blake et al. 2010）。

各种气体由于具有很高的水溶性，所以可很快地进入原始海洋。比如：



$$CO_2+H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H^++HCO_3^- \quad (2.4)$$



$$HCl+H_2O \longrightarrow H_3O^++Cl^- \quad (2.5)$$



$$SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \quad (2.6)$$

这些反应移出了大气中大量反应态水溶性气体，正如 Henry 法则对气体在气相和液相间的分配预测：

$$S = kP \quad (2.7)$$

式中，S 为某一气体在液体中的溶解度；k 为溶解常数；P 为大气气压。在一个大气压分压和 25°C 条件下，CO_2、HCl 和 SO_2 在水中的溶解度分别为 1.4 g/L、700 g/L 和 94.1 g/L。当溶解于水中时，所有这些气体都会形成酸，并立即被地球表面矿物中和。因此，当地球降温时，原始大气可能以 N_2 为主，因为 N_2 在水中的溶解度较小（0.018 g/L，25°C）。

表 2.3 地球表面挥发性物质清单 [a]

库	H_2O	CO_2	C	O_2	N	S	Cl	Ar	合计（大约数）
大气（详见表 3.1）	1.3	0.31	—	119	387	—	—	6.6	514
海洋	135 000	19.3[b]	0.07	256[c]	2[d]	128[e]	2610	—	138 000
陆地植物	0.1	—	0.06	—	0.0004	—	—	—	0.16
土壤	12	0.40[f, g]	0.15	—	0.0095	—	—	—	12.6
淡水（包括冰和地下水）	4 850	—	—	—	—	—	—	—	4 850
沉积岩	15 000[b]	30 000[g]	1 560	4 745[i]	200[j]	744[k]	500[h]	—	52 750
合计（整数）	155 000	30 000	1 560	5 120	590	872	3 100	7	196 000
详见	图 10.1	图 11.1	图 11.1	图 2.8		表 13.1			

a. 所有数据为 $\times 10^{19}$g，除非另有说明。

b. 假设无机碳库以 HCO_3^-存在。

c. 水溶性 SO_4^{2-}中的氧。

d. 水溶性 N_2。

e. 水溶性 SO_4^{2-}中的硫。

f. 沙漠土壤碳酸盐。

g. 假设 $CaCO_3$ 中 60%为碳和氧。

h. Walker（1977）。

i. 沉积岩 Fe_2O_3 和蒸发岩 $CaSO_4$ 中的 O_2。

j. Goldblatt et al.（2009）。

k. $CaSO_4$ 和 FeS_2 中的 S 含量。

由于大多数气体可以溶解于水中，但是在估算地质年代中地壳气体损失总量时需要考虑大气质量、海洋质量和挥发性元素质量（即在沉积岩中包括的 $CaCO_3$ 类来自海水沉积的物质）（Li 1972）。根据这一计算，现今大气质量（5.14×10^{21}g；Trenberth and Guillemot 1994）仅仅为在地质年代中地球地幔气体损失的不到 1%（详见表 2.3）。海洋及其不同沉积物包括所有的残留物和一些因地球海洋地壳的潜没而回到上层地幔中的挥发性物质（Zhang and Zindler 1993，Plank and Langmuir 1998，Kerrick and Connolly 2001）。

地球最早的大气组成仍不确定，一些证据表明，当生物出现时，大气中以 N_2、CO_2 和 H_2O 为主（Holland 1984），这与海洋中这些气体相平衡，火山爆发释放的其他微量气体在当时依然存在（Hunten 1993，Yamagata et al. 1991）。非常确定的是，那时没有 O_2，少量由水光解产生的 O_2 进入上层大气，但被还原气体和地壳矿物的氧化作用迅速消耗（Walker 1977，Kasting and Walker 1981）。

在恒星进化早期，太阳亮度比现在要暗 30%。因此，我们可以推断原始地球比现在要冷，但是化石记录表明液态水在地球表面已持续存在 38 亿年。一种解释认为原始大气包括了较现在大气浓度更高的水汽、CO_2、CH_4 和其他温室气体（Walker 1985）。这些气态会捕获红外线，引起温室效应，导致全球变暖（如图 3.2）。事实上，现在地球大气中水汽和 CO_2 导致了显著的温室效应，其中水汽贡献约 75%、CO_2 贡献约 25%（Lacis et al. 2010，Schmidt et al. 2010a，b）。如果没有这些气体，地球温度将下降 33℃左右，星球表面将被冰包裹（Ramanathan 1988）。

有一些直接证据表明最早海水的组成。和现在的海水一样，前寒武纪海洋可能含有大量的氯。来自火山释放的 HCl 和 Cl_2 可以溶于水中形成 Cl^-[方程式（2.5）]。当这些气体和其他气体溶于水后产生酸[方程式（2.4）~式（2.6）]可与地壳中的矿物反应，即化学矿化释放出 Na^+、Mg^{2+}和其他阳离子（第 4 章）。随着河流的传送，这些阳离子累积在海水中，随浓度升高，经沉淀生成次生矿物。比如，前寒武纪时期 $CaCO_3$ 沉积表明原始海洋有丰富的 Ca^{2+}浓度（Walker 1983）。因此，主要阳离子（Na、Mg 和 Ca）和主要阴离子（Cl）在前寒武纪海水中的浓度与现有海水是相似的（Holland 1984，Morse and MacKenzie 1998）。只有 SO_4^{2-}在前寒武纪海水中的浓度非常低（Grotzing and Kasting 1993，Habicht et al. 2002）。

2.5 生命起源

所有对生命起源认知的基础源于我们对现有生命特征的认识。针对原始地球生命进化时间表和理论的研究，需要我们具有对化石沉积物和实验室合成有机物产物的认知能力。这些生命特征包括生理膜、从环境获得能量的代谢机能和延续生命的基因物质的存在。也正是这些特征使得生命与非生物有机物质得以区分。由外周包被的原生质膜分隔形成了生物化学系统，其包含的近 30 种元素从浓度和组成上与周边环境有实质性的不同。

内部膜（如线粒体膜）分隔细胞内部物质，使得电子从电子富集物质（还原态）向电子贫乏物质（氧化态）传递而获得能量，这些物质来自于周边环境中（图 1.4）。自养

型生物通过从太阳（光合自养型）或者其他外源（化学自养型）捕获能量合成自身需要的有机物质；而异养型生物则消耗其他生物产生的有机物质。遗传物质使得这些结构性改良在生物生长和繁殖过程中得以重复和遗传。

在原始地球上，限制生命进化的主要因素是没有有机分子。1871 年，达尔文提出了假设，认为在原始大气中阳光和海洋盐类的相互作用可能会产生这些原始有机分子[①]。在 20 世纪 50 年代早期，Stanley Miller 为 Harold Urey 工作，进行了一项实验：在烧瓶中加入了原始大气和海洋的可能组分，对混合物施加模拟闪电的电流。几天以后，Miller 发现了简单的还原态有机分子（Miller 1953，1957）。这个实验可能模拟了早期地球的条件，表明组成活生物的有机分子可经非生物过程产生。

这个实验已经被众多实验室在广泛的条件下重复（Chang et al. 1983）。用紫外线代替电流作为能量源。高通量的紫外线可能存在于原始地球无臭氧的平流层中（详见第 3 章）。非生物合成的另外的能量可能来自后续飞过地球大气的流星和彗星（Chyba and Sagan 1992，McKay and Borucki 1997），或者洋底热液口（Russell 2006）。

实验中大气组成对原始大气的模拟是受到质疑的。H_2 可能是地球最早大气的重要组成（Tian et al. 2005），合成有机物的产量在强还原条件下最高。毋庸置疑，在中度还原大气条件下（由 CO_2、H_2O 和 N_2 组成），相当产量的简单有机物可在实验中获得（Pinto et al. 1980）。这样的大气组成可能更符合原始地球环境（Trail et al. 2011）。然而，这样的实验在有自由氧气存在的条件从来没有成功过，这是因为氧气在这些简单有机物得以积累前已将其快速氧化。

星际尘埃颗粒和彗星冰屑也含有一系列这样简单的有机分子（Busemann et al. 2006，Carr and Najita 2008，Sloan et al. 2009），此外在碳质球粒陨石中也发现了不同氨基酸（Kvenvolden et al. 2009，Cooper et al. 2001，Pizzarello et al. 2001，Herd et al. 2011）。这表明非生物合成有机分子的现象在银河系中广泛存在（Orgel 1994，Irvine 1998，Ciesla and Sandford 2012）。显而易见的是，一小部分有机分子可能来自于经过地球大气层的流星和彗星，成为地球表面有机分子的重要组成（Anders 1989，Chyba and Sagan 1992）。即使获得的总量很小，外源有机分子是非常重要的；它们可能成为化学模板，加速地球有机分子的非生物合成速率。

在现代实验室，一系列简单有机分子通过非生物合成（Dickerson 1978）。在很多实验中，氢氰酸和甲醛是重要初级产物，进一步聚合生成简单的糖，比如核酸糖和更复杂的分子（如氨基酸和核苷酸）。甚至是甲硫氨酸（一种含硫的氨基酸）也可以通过非生物合成（Van Trump and Miller 1972）。火山气中的硫化碳（COS）可以催化氨基酸聚合形成多肽（Leman et al. 2004），并且短链氨基酸可与磷酸根发生缩聚反应（Rabinowitz et al. 1969，Lohrmann and Orgel 1973）。 有机多磷酸盐合成的早期，非生物作用对三磷酸腺苷（adenosine triphosphate，ATP）的起源具有十分重要的意义，ATP 是我们现今已知所有生物化学反应的能量载体（Dickerson 1978）。

---

① 在一封查尔斯·达尔文（Charles Darwin）给约瑟夫·胡克（Joseph Hooker）的信中写道（1871）：“但是如果（噢，这将是一个巨大的如果）我们可以设想在一个温暖的小池塘中，具有所需的铵盐和磷酸盐、光线、热量、电流等，一种蛋白化合物可以通过化学方法合成，并进一步发生复杂转化。这样的物质在现今的环境中会被快速地吞噬或者吸收，但这样的吞噬或者吸收在生命形成之前是不会发生的。”

粘土矿物带有表面电荷和重复的晶体结构，可以聚集原始海洋中简单的极性有机分子，使其形成更为复杂的形态，如 RNA 和蛋白质（Cairne-Smith 1985，Ferris et al. 1996，Hanczyc et al. 2003）。锌和铜等金属离子能增强核苷酸和氨基酸与粘粒的结合（Lawless and Levi 1979，Huber and Wachtershauser 1998，2006）。非常有意思的是，自然蛋白只组装“左旋”的氨基酸，而左旋（L-）和右旋（R-）对映体的非生物合成概率是相同的（图 2.4）。已知的是，行星的光线具有极性，在星际环境中有机合成作用产生大量的左旋（L-）对映体（Engel and Macko 2001）。如果来自流星的有机物分子作为地球非生物合成作用的化学模板，那么流星可能带来了地球表面非生物有机合成的左旋（L-）对映体优先性（Engel and Macko 1997，Bailey et al. 1998，Pizzarello and Weber 2004）。

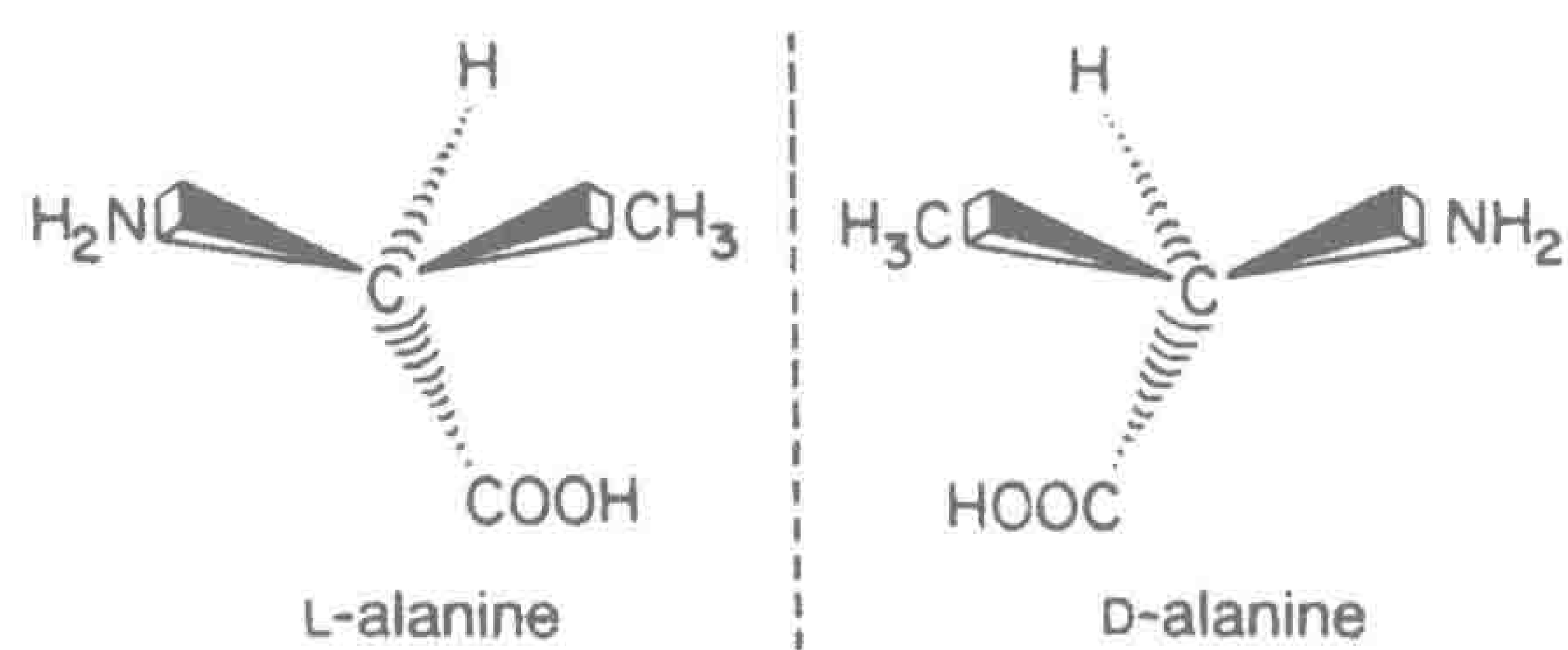


图 2.4　丙氨酸（alanine）的左旋（L-）和右旋（R-）对映体。这些分子非旋转性使其可以被聚合。虽然两种形态在外星系碳粒陨星中都有存在，但是地球上所有生命的蛋白质中只有左旋（L-）氨基酸。

最近，科学家们研究生命起源主要集中于洋底热液口系统。该系统富集了众多与地球最早时期相似的生命形式（Kelley et al. 2002，Russell 2006）。洋底热液口显然支持简单有机分子的非生物合成，包括甲酸、乙酸（Lianget al. 2010）、丙酮酸（Cody et al. 2000）和氨基酸（Huber and Wachtershauser 2006）。实际上，这样的环境满足氨基酸合成热力学（Amend and Shock 1998）。原始生命存在于高温、极端 pH 和高盐度环境中也解释了现代生命可以在如此广阔的极端环境中存在的原因（Rothschild and Mancinelli 2001，Marion et al. 2003）。

就如食用油滴在水表面形成“油珠”一样，众所周知，一些有机聚合体可以共同形成凝聚层，这些胶体微滴足够小时可以在水中悬浮。这些凝聚层可能是最为简单的、所谓可“结合”的系统，如膜一样可区分内部和外部。Yanagawa 等（1988）描述了一些实验室合成具有脂蛋白包膜的原始细胞结构实验。在这样的结构中，膜内（疏水）和膜外（亲水）的物质浓度不同，这是由于物质在有机介质和水中溶解度不一样所致。Mansy 等（2008）认为原始膜结构允许带电荷物质进入原始细胞内部，促进异养代谢。

一些实验室合成的有机分子具有自我复制能力，表明存在可促进原始有机分子非生物合成的潜在机制（Hong et al. 1992，Orgel 1992，Lee et al. 1996）。其他实验室合成了一些简单的有机结构（如有机分子微簇或微粒），可自我复制其外部框架（Bachmann et al. 1992）。可以确定的是，调控复制的最早遗传物质不一定是 DNA，但可能是具有催化活性的相关分子（如 RNA）（de Duve 1995，Robertson and Miller 1995）。

最近一些 RNA 前体非生物合成的成功案例进一步支持了长链 RNA 分子非生物合成

（Unrau and Bartel1998，Powner et al. 2009）。在粘粒表面形成的小囊泡被发现能增进 RNA 的聚合反应（Hanczyc et al. 2003）。最近，Gibson 等（2010）以合成 DNA 替换原有 DNA 的细菌开始增殖。这项工作使得我们进一步相信可以组装简单有机分子形成一个完全自我复制、自我代谢、膜包被的生命体，即实验室合成的生命。

传统观念认为生命起源于海洋，海水中具有丰富的生物化学反应所需的组成物质。比如，Banin 和 Navrot（1975）指出，现代生物体的元素丰度与海水中元素溶解度具有显著的相关性。具有低离子势（即离子电荷/离子半径比）的元素在海水中具有较高溶解度的阳离子（Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}），是重要的生物化学组成。其他元素（如 C、N 和 S）在海水中形成可溶性的含氧阴离子（HCO_3^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}），也是丰富的生物化学组成。钼在生物体中的丰度要比其在地壳中的丰度更高；钼在海水中形成可溶性的钼酸根离子（MoO_4^{2-}）。相反，Al 和 Si 在海水中形成不可溶的氢氧化物。虽然在地壳中含量相对较高，但它们在生物组织中含量很低（Hutchinson 1943）。实际上，在海水中稀有的许多元素对生命系统具有毒性（如 Be、As、Hg、Pb 和 Cd）。

虽然磷可以形成水溶性的含氧阴离子 PO_4^{3-}，但在海水中浓度非常低，这是由于磷酸根阴离子非常容易与其他矿物结合（Griffith et al. 1977）。磷的这一独特性决定了其在生物化学中的重要地位，虽然其在地球中的地球化学丰度较低。磷酸具有三个离子化功能团，在 DNA 中连接两个核苷酸，并保留一个负电荷功能团防止水解和维持该分子滞留在细胞膜内（Westheimer 1987）。这些离子化性质使得磷可参与中间代谢和 ATP 中的能量传递。

总之，如果以宇宙元素丰度作为初始浓度、以地球形成过程中的元素分配作为第二浓度的话，水溶性可能决定了生物可生存的地球化学环境中的元素相对丰度。这些在海水中非常丰富的元素是重要的生物化学组成。磷明显是一个重要的例外，它是重要的生物化学组成，但在大多数地质历史年代中，地球生物圈一直是缺磷的。

2.6 代谢途径进化

Awramik 等于 1983 年在澳大利亚西部采集到的 35 亿年前岩石中有微体化石。然而这些观察不是没有争议的（Brasier et al. 2004，Garcia-Ruiz et al. 2003），这些样本和其他相似年代的样本可能包括了地球最早生命的证据（与 Schopf et al. 2002 相比较）。地球上最早的生命体可能是产甲烷古菌，至今在厌氧的水热（火山）环境中生存，pH 范围为 9~11，温度 90°C 以上（Rasmussen 2000，Huber et al. 1989，Kelley et al. 2005）。古菌与细菌的区别在于细胞壁缺失胞壁酸和不同的 r-RNA 序列（Fox et al. 1980）。已知古菌包括嗜盐（耐盐）、嗜酸（耐酸）和嗜热（耐热）古菌（图 2.5）。Kashefi 和 Lovley（2003）在北太平洋底热液口发现的铁还原古菌能在 121℃下生长，这可能是地球生命最早栖息地之一。

大多数原始代谢途径可能都包括分解简单有机分子（如乙酸）产生甲烷[如式（2.8）]，这些简单有机分子已经在海洋中通过非生物合成作用产生。



$$CH_3COOH \longrightarrow CO_2 + CH_4 \qquad (2.8)$$

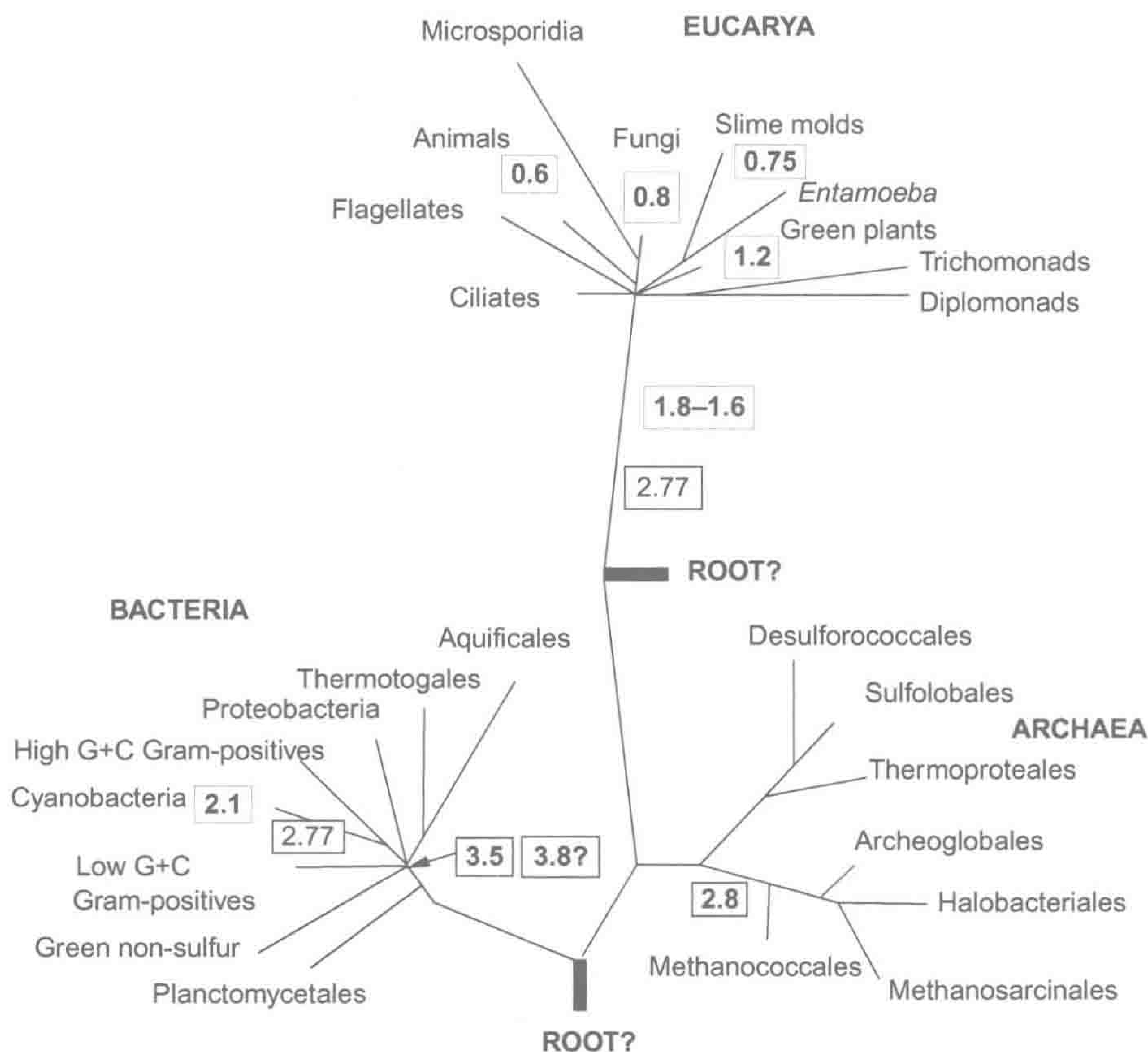


图 2.5 三大微生物群落的生命树关系。方框内数字是各类微生物首次出现的估计年代（单位为“十亿年”）。

来源：Javaux（2006）

图中文字：bacteria：细菌；archaea：古菌；eucarya：真核生物。

具有这一代谢机制的生物体是非生物合成产物的“消耗者”，属专性异养生物，有时被归类为化学异养生物。常用的甲烷杆菌属（*Methanobacteriales*）发酵细菌可能是现代最为类似的同型生物。

比如糖酵解（glycolysis）一类的厌氧代谢作用需要更长的途径，可能与不断完善的酶系完整性和专一性有关。厌氧呼吸过程氧化简单有机分子是与环境无机物质还原过程相耦合的。比如，在乙酸分解产生甲烷时，CO_2 亦可经还原作用产生甲烷，可能与早期异养微生物有关。一般来说，这一反应分为两步：发酵细菌将有机物转化为乙酸、H_2 和 CO_2，然后古菌将它们转化为甲烷[如式（2.9）]（Wolin and Miller 1987，Kral et al. 1998）。必须注意的是，这一产甲烷反应要比乙酸降解过程复杂得多，需要一个复杂的酶催化体系。



$$CO_2+4H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O \quad (2.9)$$

最早的产甲烷生物证据发现于 35 亿年前的岩石中（Ueno et al. 2006）。栖息于现代湿地和滨海沉积物中的发酵细菌拥有上述的两条产甲烷途径（详见第 7 章和第 9 章）。在大气层没有 O_2 的时代，这些早期的微生物代谢作用使甲烷大量积累，导致地球温室效应的增强（Catling et al. 2001）。

今天，通过还原 CO_2 产生甲烷的微生物群落仍存在于具有地质源 H_2 的地球深处（Stevens and McKinley 1995，Chapelle et al. 2002）。这些微生物群落也可以从生物圈中其他地方筛选到，表明这些地球最早生命还有其他栖息地。实际上，大量的原核生物可在全球陆地深处和海洋沉积物中找到，并仍保持非常低的代谢活性（Whitman et al. 1998，Parkes et al. 2005，Krumholz et al. 1997，Fisk et al. 1998，Schippers et al. 2005，Lomstein et al. 2012，Roy et al. 2012）。

在大气层 O_2 出现之前，原始海洋可能有低浓度的可利用氮，主要以硝态氮存在（NO_3^-；Kasting and Walker 1981，Yung and McElroy 1979）。因此，原始生物只有非常有限的可利用氮供其蛋白质合成。仅有很少的确凿证据表明固氮作用的起源，即相关细菌打开 N_2 的三重内在化学键，把 N_2 还原成 NH_3，但现代参与这一反应的细菌需要非常严格的厌氧条件。反应[如式（2.10）]所示：



$$N_2+8H^++8e^-+16ATP \longrightarrow 2NH_3+H_2+16ADP+16Pi \qquad (2.10)$$

该反应由固氮酶系催化。固氮酶分子由两个含铁和钼的蛋白质组成（Georgiadis et al. 1992，Kim and Rees 1992，Chan et al. 1993）。当今含钼固氮酶可能出现于 15 亿~22 亿年前，进化自更古老的产甲烷细菌（Boyd et al. 2011）。一个含钴的维生素 B_{12} 辅因子也是其重要的组成成分（Palit et al. 1994，O'Hara et al.1988）。固氮作用需要消耗大量的能量，打开 N_2 化学键需要 226kcal/mol（Davies 1972）。现代固氮蓝细菌将固氮作用耦合于它们的光合作用反应中，其他固氮生物常与高等植物共生（详见第 6 章）。

2.6.1　光合作用：地球氧气起源

虽然有各种厌氧代谢途径，但异养生物在一个有机分子只能非生物合成的世界里，其生存是非常受限制的。自然选择倾向于代谢自身产生有机分子的自养系统。一些原始的自养代谢过程曾依赖于 H_2（Schidlowski 1983，Tice and Lowe 2006，Canfield et al. 2006），即：



$$2H_2+CO_2 \longrightarrow CH_2O+H_2O \qquad (2.11)$$

我们也可以预测早期的光合作用反应可能基于对强还原气体的氧化，如硫化氢（H_2S）（Schidlowski 1983，Xiong et al. 2000）。硫化氢氧化反应[如式（2.12）]可能是由硫细菌完成的，不可能是现代的厌氧绿硫细菌和紫硫细菌。这些细菌在火山喷发 H_2S 等还原气体的海滨浅滩有非常高的丰度。



$$CO_2+2H_2S \longrightarrow CH_2O+2S+H_2O \qquad (2.12)$$

一系列直接证据表明光合作用始于 38 亿年前的古海洋。光合作用产生有机碳，逐步贫化可溶性重碳酸（HCO_3^-）的 ^{13}C 丰度，除此以外没有其他已知过程能产生如此强的碳同位素间的分馏作用[①]。实际上，碳质球粒陨石 ^{13}C 丰度较高（Engel et al. 1990，Herd et al. 2011）。在格林兰岩石中发现的化石物质存在 ^{13}C 贫化现象，其定年结果为 38 亿年（Mojzsis et al. 1996，Rosing 1999，Schidlowski 2001，图 2.6）。现代的光合作用主要产物 ^{13}C 丰度大约–2.8%（–28‰），这种区分由于 $^{12}CO_2$ 扩散快于 $^{13}CO_2$，以及更高的

① 当两种同位素存在时（这里是 ^{12}C 和 ^{13}C），大多数生物化学过程很快利用较轻、丰度较高的同位素。这种优先利用方式被称为质量分馏作用，导致代谢产物具有与周围环境不同的同位素比值。

$^{12}CO_2$丰度，使其与碳同化酶（二磷酸核酮糖羧化酶）亲和性更高（详见第 5 章）。

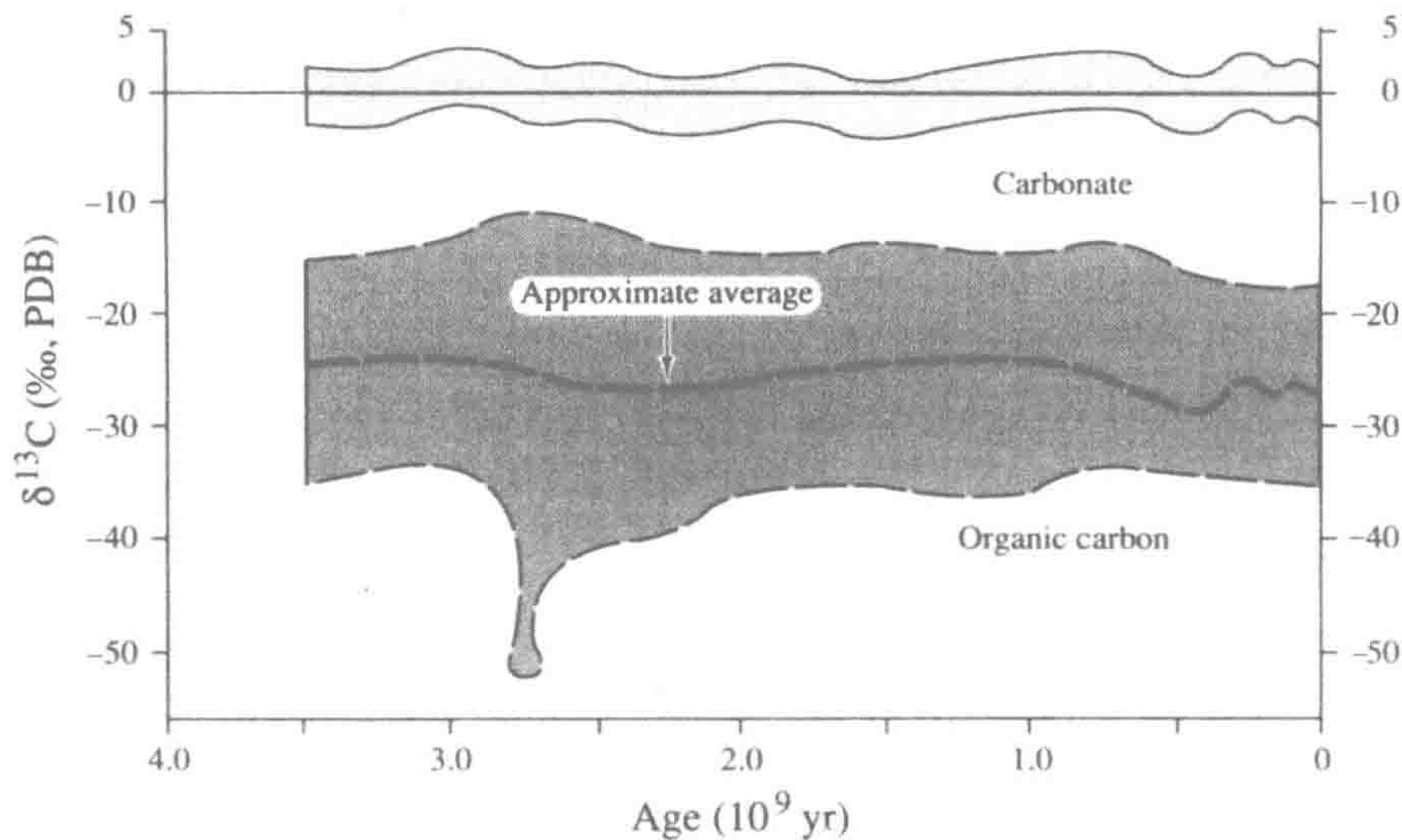


图 2.6 化石有机质和海洋碳酸盐中碳同位素组成的地质年代演变，各个时期样本中的范围（阴影部分）。同位素组成以相对于一个人为标准（PDB 箭石，0.00‰）的 $^{13}C/^{12}C$ 比值表征。有机质中碳的 ^{13}C 比 PDB 标准低 2.8%，这一贫化作用可以表示为–28‰ $\delta^{13}C$（详见第 5 章）。

来源：修改自 Schidlowski（1983）。

图中文字：Carbonate：碳酸盐；Aprroximate average：大致平均；Organic carbon：有机碳；Age：年龄。

一些研究者认为岩石中 C 同位素贫化现象是一人为变质过程（Fedo and Whitehouse 2002，van Zuilen et al. 2002，Dauphas et al. 2004）。但是，产氧光合作用存在的证据在他们研究的岩石和其他岩石中均可发现，即所谓的沉积变质型条状铁矿成矿作用（banded iron formation，BIF；图 2.7）。在原始地球的厌氧环境下，释放自岩石风化和海底热液口喷出的可溶性 Fe^{2+}可以累积在海水中。随着产氧光合作用的出现，O_2 氧化 Fe^{2+}成 Fe_2O_3，在古海洋沉积物中富集，即



图 2.7 来自南非巴伯顿绿岩矿带的沉积变质型铁矿（成矿于 32.5 亿年前）。

来源：美国得克萨斯 A&M 大学的 M.M. Tice 收集。Lisa M. Dellwo 摄影于 2010 年。



$$4Fe^{2+}+O_2+4H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3\downarrow+8H^+ \quad (2.13)$$

世界沉积变质型条状铁矿中存在大量的 Fe_2O_3，因此常被作为产氧光合作用存在的证据。在阳光下解离水的光化学反应[如式（2.14）]所示：



$$H_2O+CO_2 \longrightarrow CH_2O+O_2 \tag{2.14}$$

尽管该光合作用反应有较高的能量障碍，基于水解离的光合作用必然是强烈选择的结果，尤其在因硫细菌消耗而 H_2S 供应有限的古海洋中（Schidlowski 1983）。水为光合作用提供取之不竭的底物。

沉积变质型条状铁矿成矿高峰发生于25亿~30亿年的沉积物中（Walker et al. 1983）。美国、澳大利亚和南非的主要铁矿都形成于该时期（Meyer 1985）。假设当 BIF 沉积结束时，地球原始海洋中 Fe^{2+}都被氧化沉积干净了，过量的氧可扩散到大气中。

除了认为沉积变质型条形铁矿成矿作用是产氧光合作用的结果外，一些研究者指出该过程也可由厌氧 Fe^{2+}氧化细菌成矿反应完成（Kappler et al. 2005，Widdel et al. 1993），即



$$4Fe^{2+}+HCO_3^-+10H_2O \longrightarrow CH_2O+4Fe(OH)_3+7H^+ \tag{2.15}$$

如果将这一过程作为途径之一的话，我们可以认为产氧光合作用始于现代所认知的蓝细菌。来自沉积岩的证据表明蓝细菌最早出现于 25 亿~27 亿年前（Summons et al. 1999，Brocks et al. 1999）或者更晚一点（Rasmussen et al. 2008）。事实上，一些研究认为不产氧 Fe-光合作用在原始海洋中曾是主要初级生产过程（表 2.4）。值得注意的是，这两条沉积变质型条形铁矿成矿途径并不是相互排斥的[式（2.13）和式（2.15）]。在现代海洋沉积物中，Fe-光合作用生物和蓝细菌都可以沉积铁氧化物（Trouwborst et al. 2007）。

表 2.4 35 亿年前海洋初级生产力估算

过程	年产量（$g\ C\cdot yr^{-1}$）	反应方程
H_2-不产氧光合作用	0.35×10^{15}	式（2.11）
S-不产氧光合作用	0.03×10^{15}	式（2.12）
Fe-不产氧光合作用	4.0×10^{15}	式（2.15）
现在（产氧光合作用）	50.0×10^{15}	式（2.14），详见第 9 章

来源：改自 Canfield et al.（2006）

尽管产氧光合作用的早期进化受到质疑，但可靠的证据表明一些光合作用微生物已经存在至少 34 亿年（Tice and Lowe 2004），来自南非（Javaux et al. 2010，Fliegel et al. 2010）和澳大利亚（Wacey et al. 2011）微体化石强有力地证明光合作用微生物出现在32 亿~34 亿年前。因此，在地球吸积（Earth's Accretion）的最后大碰撞之后约 5 亿年已出现了生命。且不论生命何时首次出现，产氧光合作用较其他途径的光合作用能产生更高的能量，因此，这些自养生物在自然界激烈竞争的时代得以快速增殖（表 2.4）。

即使在产氧光合作用进化早期阶段，众多证据表明地球大气层一直保持厌氧状态到24.5 亿~23.2 亿年前（Farquhar et al. 2000，2011，Bekker et al. 2004，Sessions et al. 2009）。直到最近，大多数研究认为缺氧是由于氧与海水中还原铁（Fe^{2+}）反应的沉积变质型条状铁矿成矿作用所致（Cloud 1973）。其他还原物质的氧化（如硫化物，S^{2-}）也起到了

相同的作用，这可以从前寒武纪海水 SO_4^{2-}浓度的缓慢提高得以证实（Walker and Brimblecombe 1985，Habicht et al. 2002）。可能沉积变质型条状铁矿成矿作用早期形成的铁氧化物固持了大量的磷，使磷浓度降低，从而减慢了光合作用生物的增殖（Bjerrum and Canfield 2002，Konhauser et al. 2007）。

最近的一些研究推测好氧呼吸作用的早期进化与该区域的 O_2 产量有关，好氧呼吸使得 O_2 的浓度保持在较低的水平（Towe 1990，Castrsana and Saraste 1995）。直到 27 亿年前，甲烷的好氧氧化作用也使氧气浓度保持在很低水平（Konhauser et al. 2009）。当海洋中还原性物质（如 Fe^{2+}、S^{2-}和 CH_4）都被氧化后，多余的 O_2 才会在海水中积累并扩散到大气中。根据现有的研究成果，这一巨大的氧化事件始于 24 亿年前，在 20 亿年前大气中 O_2 浓度达到现在的 1%（Kump et al. 2011）。

2.6.2 化学自养作用

氧促进了一些生物化学途径的进化，这些途径对全球生物化学循环具有重要的决定性意义（Raymond and Segre 2006）。化学自养作用由两个好氧生物化学过程组成。一是基于硫或者 H_2S，由硫杆菌属（*Thiobacilli*）的不同种参与（Ralph 1979），即



$$2S+2H_2O+O_2 \longrightarrow 2SO_4^{2-}+4H^+ \tag{2.16}$$

伴随能量产生反应释放电子，将 CO_2 固定形成有机质（详见图 1.4）。在原始地球，这些生物能利用来自厌氧光合作用的元素硫[式（2.12）]，这一过程在包括一些深海热流口（第 9 章）、洞穴（Sarbu et al. 1996）、湿地（第 7 章）和湖泊沉积物（第 8 章）等富含元素硫或 H_2S 的现代环境中存在。

化学自养反应还包括了由亚硝化单胞菌（*Nitrosomonas*）和硝化杆菌（*Nitrobacter*）参与的氮转化过程：



$$2NH_4^++3O_2 \longrightarrow 2NO_2^-+2H_2O+4H^+ \tag{2.17}$$



$$2NO_2^-+O_2 \longrightarrow 2NO_3^- \tag{2.18}$$

这两步反应组成了所谓的硝化作用，所产生的能量用于低活性的碳固定；也就是说，硝化细菌是化学自养型的。硫化物氧化作用和硝化作用的首次出现证据是地球 O_2 存在的间接证据。

2.6.3 厌氧呼吸作用

随着化学自养作用产物 SO_4^{2-}和 NO_3^-的出现，其他代谢途径也得到了进化。依赖于 SO_4^{2-}的硫酸盐还原途径[式（2.19）]在距今 24 亿~27 亿年前出现的古细菌中存在，其证据源自沉积岩中 S 同位素比值的变化（Cameron 1982，Parnell et al. 2010）。硫酸盐还原途径晚于光合作用出现的原因可能是需要在海水中累积足够的来自于硫化物氧化作用产生的 SO_4^{2-}，以满足该代谢途径存在的需要（Habicht et al. 2002，Kah et al. 2004）。



$$2CH_2O+2H^++SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S+2CO_2+2H_2O \tag{2.19}$$

这一生物化学过程在一群嗜热古细菌中存在。这些嗜热古细菌分离自地中海热流口的沉积物。该热流口具有高温、厌氧和酸性的微环境，可能与原始地球状况相似（Setter et al. 1987，Jorgensen et al. 1992，Elsgaard et al. 1994）。在南非，分离自地下 2.8km 深的

简单微生物群落包括了能固氮的硫酸盐还原古菌，是在地球表面以太阳光为能源的条件下分离完成的（Lin et al. 2006，Chivian et al. 2008）。

在现代相似的是，称为“反硝化作用”（denitrification）的厌氧异养反应也是由细菌参与的，一般为假单胞球菌属（*Pseudomonas*），存在于土壤和湿地沉积物中（Knowles 1982），即



$$5CH_2O + 4H^+ + 4NO_3^- \longrightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O \qquad (2.20)$$

反硝化反应需要 NO_3^-，并且优先利用 $^{14}NO_3^-$，将 $^{15}NO_3^-$残留在海洋中使其呈富集水平。岩石样品表明这一富集作用至少发生在 20 亿年前（Beaumont and Robert 1999，Papineau et al. 2005）或者更早些（Garvin et al. 2009，Godfrey and Falkowski 2009）。在当时，硝态氮已作为硝化作用产物存在[式（2.17）和式（2.18）]，因此，也为地球 O_2 存在提供了另一间接证据。

虽然反硝化反应发生在厌氧环境中，但反硝化细菌是兼性好氧的，也就是说在 O_2 存在时可以进行好氧呼吸。这与其他一系列证据一致表明，反硝化作用比产甲烷作用和硫酸盐还原作用等严格厌氧途径要出现得晚（Betlach 1982）。古海洋刚出现时，NO_3^-浓度很低，而反硝化过程能有效作用则需要古海洋中有相对高浓度的 NO_3^-累积（Kasting and Walker 1981）。因此，反硝化作用进化一直延迟到环境中有足够 O_2 来驱动硝化反应之后[式（2.17）和式（2.18）]。值得注意的是，在现今 O_2 充足的环境中，进化后的反硝化生物酶系没有被 O_2 所破坏，只是有少量失活而已（Bonin et al. 1989，McKenney et al. 1994）。

当 O_2 首次进入大气时，它可能立即参与了还原态大气气体和裸露地表地壳矿物的氧化反应（Holland et al. 1989，Kump et al. 2011）。还原性矿物的氧化，比如，黄铁矿（FeS_2）可以转化成 SO_4^{2-}和 Fe_2O_3 随水流进入海洋（Konhauser et al. 2011）。Fe_2O_3 与其他陆源沉积物交互沉积形成“红砂岩床层”（red beds），该沉积始于 20 亿年前，是好氧陆地风化的证据（Van Houten 1973）。值得注意的是，红砂岩床层最早形成与最近的沉积变质型条状铁矿成矿作用时间基本相一致，略有重叠，这进一步证明 O_2 扩散进入大气前，原始海洋中还原态 Fe 被清理干净。

Canfield（1998）认为随着 O_2 进入地球大气，海洋大约有 20 亿年是由氧化态的表层水和还原态的底层水组成的，最后形成了通体氧化的水体（Reinhard et al. 2009）。在这个模型中，底层水可能含有高浓度的硫化物，由硫酸还原细菌还原由上层下传的 SO_4^{2-} 产生。由于大多数金属硫化物很难溶解（Anbar and Knoll 2002），Fe^{2+}在这些底层水中被沉积消除。当 Fe^{2+}以 FeS_2 而不是 Fe_2O_3 沉积时，沉积变质型条状铁矿成矿作用就停止了（Planavsky et al. 2011）。

当由光合作用产生的 O_2 速率高于氧化还原态物质的消耗速率时，氧开始逐步累积到现代大气水平（21%）。大气 O_2 水平可能在约 4.3 亿年前的志留纪（Silurian）时就达到了 21%（详见封三），那时大气 O_2 水平在 15%~35%之间徘徊（Berner and Canfield 1989，Scott and Glasspool 2006）。是什么维持如此稳定的 O_2 浓度？Walker（1980）测定了所有能影响大气 O_2 浓度的氧化还原反应后认为，这样的平衡是 O_2 和沉积岩石中长期净埋藏有机物间相互作用负反馈的结果。当 O_2 浓度增加时，有机物被降解，并进一步提高 O_2

浓度。我们将在第 3 章和第 11 章详细讨论这些过程，但是，在这里有必要提一下，现在大气中 21%O_2 的意义。Lovelock（1979）指出，当 O_2 浓度小于 15%时，无法生火；而当 O_2 浓度大于 25%时，即使是湿的有机质也非常容易燃烧（Watson et al. 1978，Belcher and McElwain 2008）。任一情形都会彻底改变我们现有的状况。

光合作用释放 O_2 可能是地球表面生命对地球化学影响唯一的，最为重要的过程（Raymond and Segre 2006）。在最近的 20 亿年间，大气层中自由 O_2 的累积在地球大部分表面形成了氧化态。然而，迄今为止，大约仅有 2%的光合作用所释放的 O_2 残留在当今的大气层中，其余的被埋藏在各种形式氧化的沉积物中，包括沉积变质型条状铁矿和红砂岩床层（图 2.8 和表 2.3）。当然，在地球表面自古至今所有释放的自由 O_2 与地壳中还原态碳储藏，如煤、油和其他还原态生物源有机物（如沉积的黄铁矿）达到计量学平衡。有机碳的沉积储藏量现估计达到 1.56×10^{22}g（Des Marais et al. 1992，表 2.3），代表了自生命起源以来的生物地球化学的净累积产量。

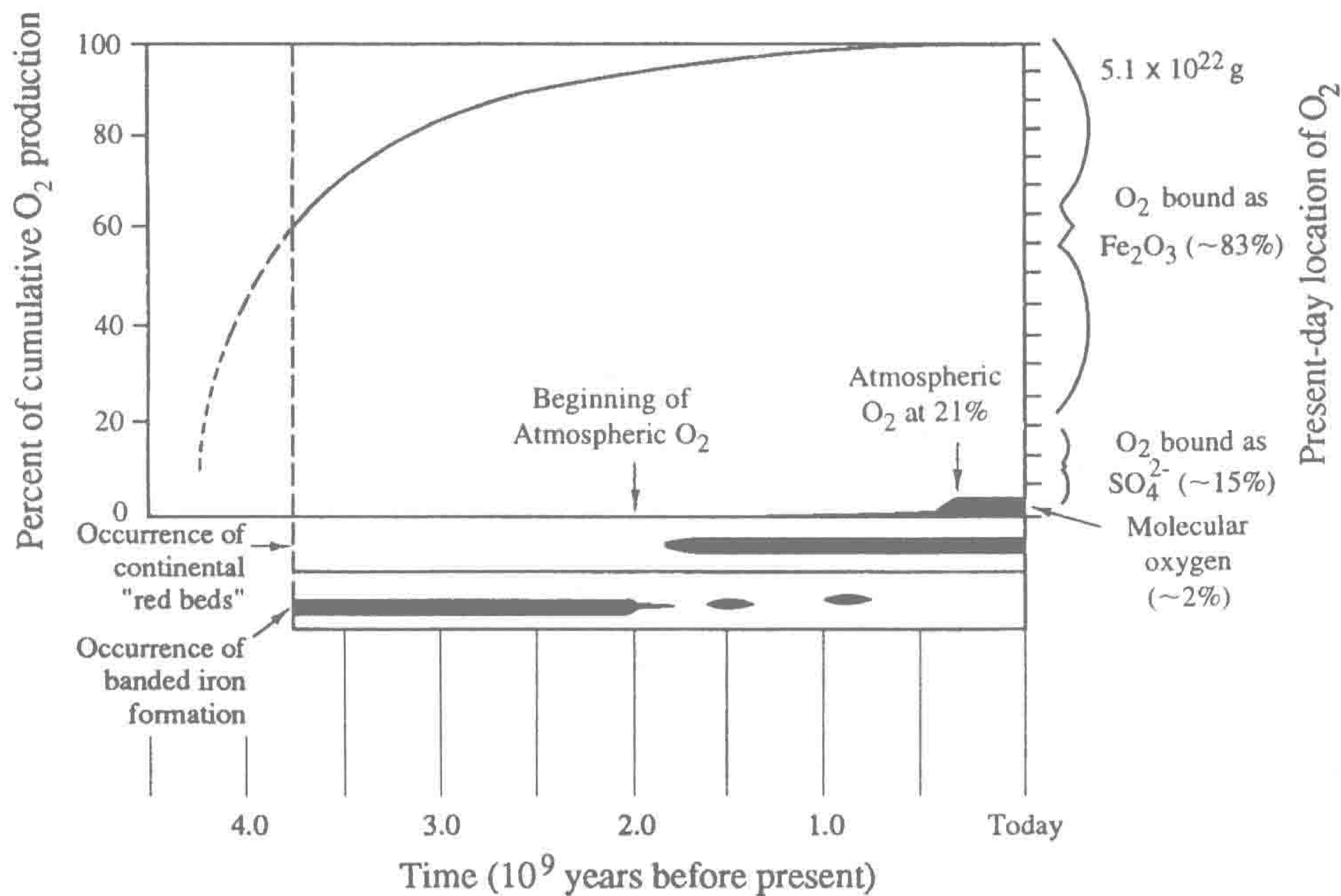


图 2.8　不同地质年代下光合作用释放 O_2 的累积历史。估计共有 5.1×10^{22}g 以上 O_2 释放，其中约 98%存在于海水和沉积岩中，始于至少 35 亿年前的沉积变质型条状铁矿成矿时期。虽然 O_2 进入大气始于 20 亿年前，但 O_2 在红砂岩床层形成的陆地风化过程中被消耗，因此，O_2 积累到现有大气的水平被推迟了 4 亿年。

来源：改自 Schidlowski（1980）

图中文字：Percent of cumulative O_2 production：累积 O_2 产生百分数；Present-day location of O_2：现代 O_2 去向；Occurrence of continental "red beds"：大陆"红砂岩床"形成；Occurrence of banded iron formation：沉积变质带状铁矿成矿作用；Begainning of atmospheric O_2：大气 O_2 起始点；Atmospheric O_2 at 21%：大气 O_2 含量 21%；O_2 bound as Fe_2O_3（~83%）：以 Fe_2O_3 存在的 O_2（约 83%）；O_2 bound as SO_4^{2-}（~15%）：以 SO_4^{2-} 存在的 O_2（约 15%）；Molecular oxygen（~2%）：分子氧（约 2%）。

来自光合作用释放的自由 O_2 强烈地改变了地球生命的进化。产甲烷细菌的厌氧呼吸途径和硫杆菌的光合作用途径被 O_2 所毒害。这些生物一般缺失过氧化氢酶，仅有低浓度的过氧化物歧化酶。这两种酶保护细胞结构不受强氧化剂（如 O_2）的伤害（Fridovich

1975）。在现今条件下，这些代谢过程被限制于局部的厌氧环境中。另外，真核生物代谢过程可能在现代 O_2 浓度 1%的水平下存在（Berkner and Marshall 1965，Chapman and Schopf 1983）。真核生物的化石证据发现于 17 亿~19 亿年前形成的岩石中（Knoll 1992，图 2.5），也许可以提前到 21 亿年前（Han and Runnegar 1992）。大量的群体生物被发现于 21 亿年前的岩石中（El Albani et al. 2010）。主要生物体氨基酸序列的进化进程表明，原核生物和真核生物在 20 亿年前开始分开（Doolittle et al. 1996）。所有的这些历史时期与沉积变质型条状铁矿成矿时期结束和大气中 O_2 出现时期相一致，以红砂岩床层形成为标志（表 2.5）。

表 2.5　地球形成历史的里程碑

里程碑	发生时间（亿年）
宇宙起源	137
银河系起源	125
太阳起源	45.7
地球吸积（基本完成）[a]	45
液态水出现在地球	43
最后一次大碰撞	38
光合作用的早期证据	
^{13}C 贫化作用和沉积变质型条状铁矿成矿作用	38
细胞结构最早证据	35
蓝细菌出现的第一证据	27
大气层出现 O_2 的第一证据	24.5
海水中 SO_4^{2-} 和 O_2 的出现证据	24
反硝化作用及 NO_3^- 和 O_2 的出现证据	25
好氧岩石风化证据（红砂岩床层）	20
真核生物出现的第一证据	20
沉积变质型条状铁矿成矿作用结束	18
陆地植物出现	4.3
人类出现	0.02

a. 来自月球的忒伊亚（Theia）撞击（45.27 亿年前）。

环境中 O_2 的存在使真核生物线粒体可以进行异养呼吸，提供高效的代谢途径，使高等生物快速增殖。同样，真核植物细胞叶绿体更为高效的光合作用提高了 O_2 的产量，并在大气中进一步积累。

大气平流层中的 O_2 会发生光化学反应形成臭氧（第 3 章）。今天，平流层臭氧提供了一个高效的屏障阻挡了来自太阳的紫外线辐射，防止其到达地球表面，损害大多数生命。在臭氧（O_3）形成之前，地球最早由现生长于沙漠岩石上的微生物和藻类等生物占据（Friedmann 1982，Bell 1993，Schlesinger et al. 2003，Phoenix et al. 2006；图 2.9）。虽然一些化石证据表明在前寒武纪大量的微生物在地球表面分布（Horodyski and Knauth 1994，Knauth and Kennedy 2009，Strother et al. 2011），但是直到臭氧保护层形成后，更高级的生物才大量出现。发现于海洋沉积物中的多细胞生物可以追溯到 6.8 亿年之前，



图 2.9 来自加利福尼亚州莫哈韦（Mojave）沙漠的石英岩，蓝细菌生长在岩石下，利用穿过这些半透明岩石的阳光进行光合作用。
来源：Schlesinger et al.（2003），摄影：Lisa M. Dellwo（2010）。

但高等植物的出现要延迟到志留纪（Gensel and Andrews 1987，Kenrick and Crane 1997）。大量增殖的陆地植物逐渐出现了木质化组织（Lowry et al. 1980），并与菌根真菌形成共生体获得难以溶解的土壤磷（Pirozynski and Malloch 1975，Simon et al. 1993，Yuan et al. 2005，详见第 6 章）。原始陆地植物极有可能促进了粘土矿物形成，因为粘土矿物可保护有机质不被降解，进一步提高大气中氧气的累积（Kennedy et al. 2006，第 4 章）。

2.7 行星历史比较：地球、火星和金星

当大气有了自由 O_2，生命深度影响着地球表面特征。但是，如果没有生命，地球将会是什么样呢？一些证据表明我们的邻居行星——火星和金星，是地球表面地球化学进化的最好重复。我们相当确定地认为这两个行星上没有生命，所以它们表面组成代表了 45 亿年来非生物过程的累积效应。我们对火星大气层的认知始于 1976 年“海盗”（Viking）号的火星登陆，以及以后的 1979 年、2004 年和 2007 年的登陆，用机器人装置进一步探索了火星大气和表面性质（图 2.10）①。

表 2.6 比较了地球、火星和金星的一些性质及状况。表征这些行星大气层的两个性质是：总质量（或者压力）和各组成成分丰富度。现今的火星大气层质量仅相当于 0.76%的地球大气质量（Hess et al. 1976）。我们应该可以预测火星的大气质量要小于地球，因为越小的星球所具有的重力场越弱。在行星形成时，火星可能起源于相对较小的太阳星云。小行星仅保留较少的内部热能驱动构造运动和星体形成后的地幔脱气作用（Anders and Owen 1977，Owen and Biemann 1976）。预测认为与地球（26~34 km^3/yr）或金星（＜19 km^3/yr）相比，火星产生较少的岩浆（0.17 km^3/yr）（Greeley and Schneid 1991）。

我们应该也可预测火星表面温度要比地球冷，因为火星离太阳更远些。在海盗号登陆点火星表面的平均温度为–53℃（Kieffer 1976），因此，火星表面的水应该在所有季节

① NASA“好奇”号登陆器在 2012 年 8 月 6 日安全登陆火星。

都是冰冻的。在火星两极和其他区域的火星土壤中发现有冰存在（Titus et al. 2003，Mustard et al. 2001，Smith et al. 2009）。在缺少液态水的火星，其大气也许主要为 CO_2，而 CO_2 可以溶解于地球海水中[式（2.4）]。事实上，CO_2 是火星稀薄大气的主要组成，并观测到火星南极冰盖的变化与 CO_2 量的季节性变化有关，在大气外的 CO_2 是冰冻的（Leighton and Murray 1966，James et al. 1992，Phillips et al. 2011a）。

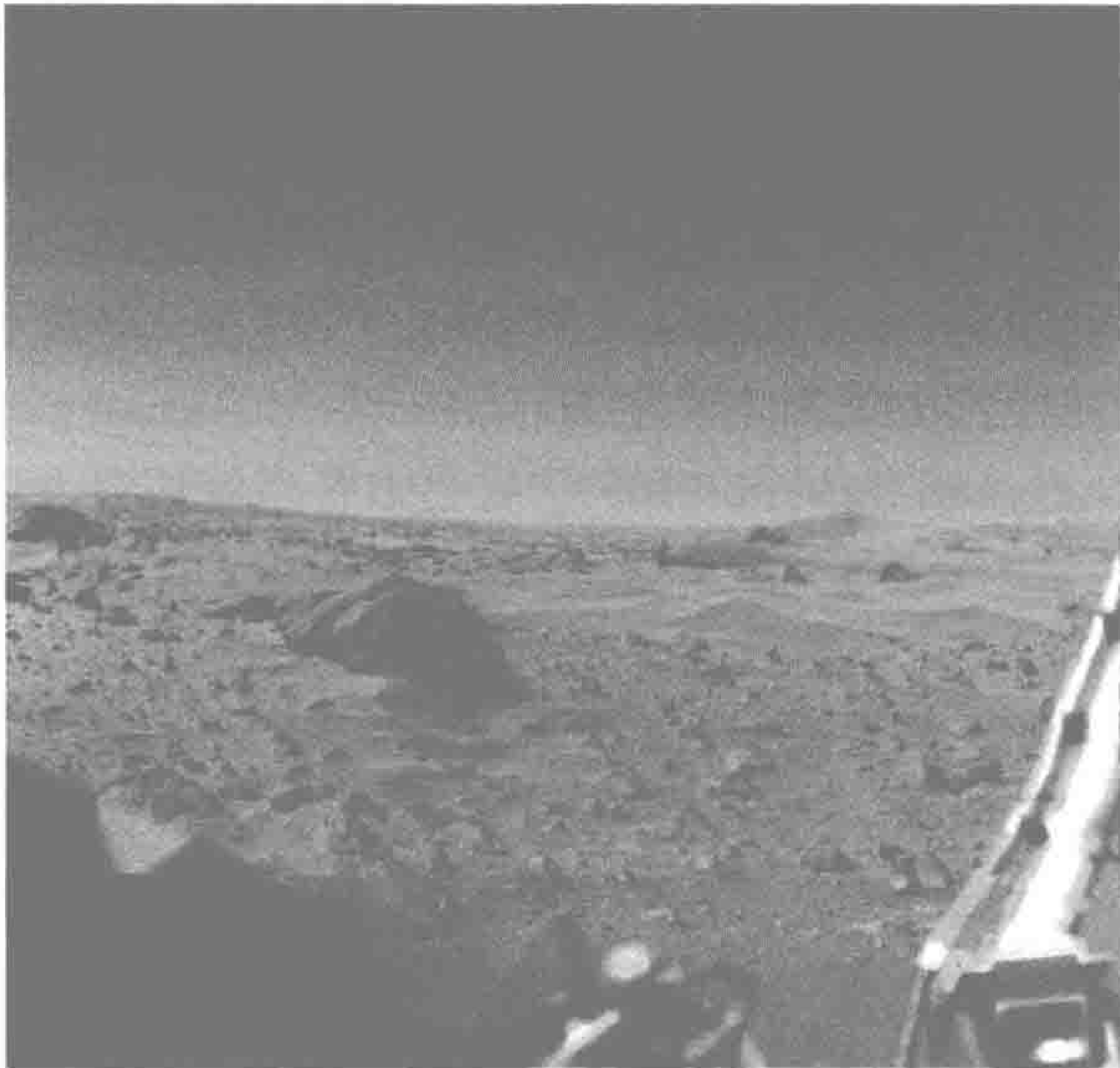


图 2.10 1976 年"海盗"2 号登陆器拍摄的火星表面。

表 2.6 恒星的相关内部特征

	火星[a]	地球	金星[b]
距太阳的距离（10^6 km）	228	150	108
表面温度（°C）	–53	16	474
半径（km）	3390	6371	6049
大气压力（bar①）	0.007	1	92
大气质量（g）	2.4×10^{19}	5.3×10^{21}	5.3×10^{23}
大气组成（% 质量）			
CO_2	95	0.04	98
N_2	2.5	78	2
O_2	0.25	21	0
H_2O	0.10	1	0.05
$^{40}Ar/^{36}Ar$[c]	2840	296	1

a. 引自 Owen and Biemann（1976）
b. 引自 Nozette and Lewis（1982）
c. 引自 Wayne（1991）

火星的一些属性是不正常的。第一，火星表面滞留了大量的水和 CO_2，为什么火星大气中 N_2 组分如此少？第二，为什么从火星的表面特性认为其表面存在一个有液态水

① 1bar=10^5Pa。

的时期（Malin and Edgett 2000，2003，Squyres et al. 2004，Solomon et al. 2005）——也许就在现代（Malin et al. 2006，Christensen 2003，McEwen et al. 20）。是否火星早期大气质量更重，具有显著的“温室效应”，并且表面温度要高于现在（Pollack et al. 1987）？这一情景解释了火星早期偶尔存在液态水的可能，如果这是真的，为什么火星失去了大气层，并且冷却到了现在的表面温度（–53℃）？

火星失去大气层气体可能存在多种原因。火星厚厚的大气层的失去可能是历史上的一些大灾害引起的（Carr 1987，Melosh and Vickery 1989），或者是由太阳风驱动的“溅射”过程引起的（Kass and Yung 1995，Hutchins and Jakosky 1996）。这些影响和火星低丰度惰性气体相一致，火星惰性气体浓度低于碳质球粒陨石和太阳（Hunten 1993，Pepin 2006）。早期大气灾害性损失也与观测结果相一致，$^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值为 2750 或者更大，这一证据表明火星的几乎全部大气都是次生的（Owen and Biemann 1976，Biemann et al. 1976，Wayne 1991，Yung and DeMore 1999）。火星上存在近期火山活动的证据（Neukum et al. 2004），并且其稀薄的大气组成有很大一部分起源于 10 亿年之内（Gillmann et al. 2011，Niles et al. 2010）。

火星水损失也会发生。当水汽进入大气时，将在紫外线作用下光解。地球上类似过程具有启发性。在地球的上层大气中，少量的水蒸气被光解，H_2 释放进入太空。然而，由于上层大气层很冷，水蒸气含量较少，因此，这一过程在地球历史上对水分损失贡献很小（第 10 章）。如果这一过程在火星上非常重要的话，我们可以预测 ^1H 的损失要快于 ^2H，质量重的 ^2H_2O 富集在行星上。Owen 等（1988）发现火星上 $^2H/^1H$ 比值大约是地球的 6 倍，表明火星曾经在历史上有大量的水通过这一过程损失进入太空（de Bergh 1993，Krasnopolsky and Feldman 2001）。^2H 的相对丰度随时间潜在增加，这在对地球上收集到的不同年龄的火星陨石的分析检测中被证实（Greenwood et al. 2008）。很少量的 O_2 在火星大气中存在（表 2.6），大量由水光解过程产生的 O_2 可能被火星壳矿物氧化所消耗[式（2.21）]，因此火星呈红色（见图 2.10）。



$$4FeO+O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 \qquad (2.21)$$

氮损失可能也在火星发生，N_2 在上层大气中被光解形成单体 N。这一过程在地球也有发生，但即使是单体 N，也因过重无法逃离地球重力场，会快速地重新聚合成为 N_2。由于个体较小，火星会损失单体 N。相对于地球，火星大气中高丰度的 ^{15}N 就表明了这一过程的存在。这也是因为 ^{15}N 损失要慢于原子质量轻的 ^{14}N（McElroy et al. 1976，Murty and Mohapatra 1997）。地球和火星都具有比太阳更高的 ^{15}N 丰度，只是火星更高一些（Marty et al. 2011）。

由于 H_2O 和 N_2 均损失进入太空，因此，火星大气以 CO_2 为主也不足为奇了。但是，令人惊讶的是，火星大气质量竟如此低。大约有相当于 3 bars 的 CO_2 已从火星内部释放，而只有约 10%该体积的 CO_2 被冻在极地冰盖和土壤中（Kahn 1985）。一些 CO_2 已经被释放进入太空（Kass and Yung 1995），但是在早期潮湿环境下，CO_2 可以和火星壳反应，风化岩石并在表面形成碳酸矿物（Bandfield et al. 2003，Ehlmann et al. 2008，Boynton et al. 2009，Morris et al. 2010）。随着结构活性的丧失，火星已经没有了地球上仍存在的 CO_2 排放进入大气的过程（图 1.3）。

总而言之，众多的证据表明，早期火星有大量的挥发性物质，但大部分大气已经损失进入太空或者与火星壳反应。火星水的存在能为生命进化提供适宜的环境，地球上生命的快速出现证实了这一点。亚表层和热流环境也是火星原始生命的重要栖息地（Squyres et al. 2008），在现代火星表面已检测到 CH_4 释放（Formisano et al. 2004，Mumma et al. 2009）。然而，火星上早期生命的证据非常少（McKay et al. 1996），还没有现代证据表明火星有液态水或者生命。即使有机分子通过陨星撞击带到火星，也会被太阳紫外线氧化殆尽（Kminek and Bada 2006）。

在地质年代中，火星上水损失的同时也失去了大部分温室效应。火星上现有的稀薄大气主要以 CO_2 为主，但是它的温室效应非常弱；相对于没有大气的火星，现有稀薄大气温室效应仅能提升其表面温度 10°C 左右（Houghton 1986）。根据最好的估算，现冻藏在火星极地冰盖（100 mbar）和土壤（300 mbar）中的 CO_2 体积不足以满足 2 bar 的大气 CO_2 需求；2 bar 大气 CO_2 温室效应能提升火星表层温度到水冰点之上（Pollack et al. 1987）。因此，无法通过行星级工程来建立一个庞大的、自我维持的火星大气温室效应，以便人类可以定居火星（Mckay et al. 1991）。

在金星，其大气质量与星球质量之比（1.09×10^{-4}）仅略低于地球可挥发气体质量与地球质量之比（3.3×10^{-4}）（表 2.3）。这些数据表明这两个星球具有相当程度的行星壳脱气过程。事实上，在现代的金星上已观测到火山喷发（Smrekar et al. 2010，Bondarenko et al. 2010），并且金星大气组成与碳质球粒陨石的平均组成高度一致（Pepin 2006）。且不说脱气证据，金星的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值接近 1，这表明相对于地球，金星在其吸积过程（accretion）中保留了较大组分的太阳星云（Pollack and Black 1982）。与地球不同的是，金星表面 474℃的高温使其可挥发气体全部进入大气中。金星大气压力约为地球的 100 倍（表 2.6）。高温、高压环境使得降落航天器探索金星表面变得十分困难。

巨大质量的金星大气以 CO_2 为主，形成巨大的温室效应，使得其表面温度远远超过了根据非反射物体距太阳距离估算的温度（54°C，Houghton 1986）①。金星大气中相对丰富的 CO_2 和 N_2 与地球大气总挥发性气体组成相似（Oyama et al. 1979，Pollack and Black 1982，Lecuyer et al. 2000）。金星的不同之处是其大气中水含量很低。金星以前有水吗？

金星的 $^{2}H/^{1}H$ 比值是地球的 100 倍以上（Donahue et al. 1982，McElroy et al. 1982，de Bergh et al. 1991），这表明金星和火星一样，在过去曾经有大量水的存在，并且水损失途径是一个氢同位素分馏过程。金星的起始高温使得大量水汽进入大气，水被光解离，使得该星球在历史进程中逐渐变干（Kasting et al. 1988，Lecuyer et al. 2000）。水光解离作用产生的 O_2 可能与火星壳矿物反应（Donahue et al. 1982，McGill et al. 1983，p. 87）。

在金星表面高温下，很少量 CO_2 与金星壳反应（与图 1.3 相比），因此大量的 CO_2 浓度保留在大气中（Nozette and Lewis 1982）。在地球海水中溶解的其他气体（如 SO_2）亦在金星大气中存在（Oyama et al. 1979，Svedhem et al. 2007，Marcq et al. 2011）。来自持续火山喷发的 CO_2 累积在大气中，产生强烈的温室效应，持续升高的温度使得大气滞

① 一个为联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）广泛引用的报告指出，如果没有温室效应，金星表面温度将为 –47℃（Houghton et al. 1990）。这一数值低于我们给出的估值，这是因为 IPCC 包括了金星厚实大气的反射，而我们的估值仅仅是金星轨道中一个黑体吸收物的平衡温度。详见 Lewis and Prinn（1984，p. 97）。

留更多的 CO_2 和其他气体（Walker 1977）。因此，现代金星表面温度（474°C）比没有大气的金星要高得多，据我们所知，这样的高温不利于生命的存在。

我们已知的环绕其他恒星的行星生命增殖和来自星际星尘与星运有机分子的观测需要进一步的探索，以确定我们银河系和其他星系中是否存在地球以外的生命（Lissauer et al. 2011，Cassan et al. 2012）。至少有一颗行星——Kepler-12，距离地球 600 光年；根据其大小和绕其恒星的轨道推测可能适于生命存在。我们太阳系中具有厚重大气的行星都不适于生命的存在，但是有证据表明木卫二（Europa）和其他木星卫星的表面冰层下存在亚层海洋（Carr et al. 1998，Kivelson et al. 2000）。一些这样的栖息地可能有热流活动，为有机物非生物合成和简单代谢过程提供海底环境（Gaidos et al. 1999，Marion et al. 2003）。在木卫二大气中少量 O_2 被检测到，约为地球大气的 10^{-11}，这可能来自与火星和金星水损失相似的光解过程（Hall et al. 1995）。

土星卫星泰坦（Titan）大气由氮（96%）和甲烷（3%）组成，其 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值为 154，表明存在第二脱气来源（Niemann et al. 2005，Yung and DeMore 1999，p.202）。巨大的液态甲烷湖在其表面可能比较稳定（Stofan et al. 2007，Lorenz et al. 2008），液态甲烷像雨一样从大气层降落（Hueso and Sanchez-Lavega 2006，Turtle et al. 2011）。土星卫星恩克拉多斯（Enceladus）表面被冰水覆盖（Brown et al. 2006a），间歇泉将水汽喷到大气中（Waite et al. 2006，Postberg et al. 2011）。太阳系内外的行星和行星卫星上具有液态水、热流活动和还原气体（特别是甲烷）的地方，可能就是存在地球外生命的地方（Swain et al. 2008）。南极洲冰下湖泊类似于地球陆地栖息地（Priscu et al. 1998）。

当然，地球大气中含有大量的 O_2 是其最不寻常的特征，是该行星存在生命的明确指标（Sagan et al. 1993）。在认知了太阳系中火星、金星和其他星体的状况后，我们可以预见没有生命的地球状况。假设不考虑对太阳辐射的反射，远离太阳 150×10^6 km 的地球表面温度应接近水的冰点（Houghton 1986）。这么冷的环境可以预见地球大气不可能有大量水汽，因此，通过大气上层光解离进入太空的水汽损失相对很少。

地球大气中有少量 H_2O，大气引起的温室效应使得该星球在其大多数历史时期保有液态海洋。因此，即使在没有生命的地球，大多数可挥发物质存在于海洋中。没有生命的地球大气将以难溶于水的 N_2 为主。地球的大小和重力场使得 N_2 光解不会导致 N 损失。另外，在没有 O_2 的大气层因闪电引起的氮固定量非常少，不可能转化一定数量的大气 N_2 到海洋中（Kasting and Walker 1981，第 12 章）。因此，生命对地球最大的作用在于产生大量的 O_2，稀释了原始的以氮为主的大气（Walker 1984）。

地球生命还能延续多久？除了不可预见的大灾难之外，我们可预测生物圈将存在直到地球表面没有液态水。最后，可能在未来 25 亿年间，太阳不断增加的亮度将升高地球表面温度，导致大气层上层的水光解离而损失，不可逆地氧化地球表面，灭绝生命（Lovelock and Whitfield 1982，Caldeira and Kasting 1992）。太阳本身将于 100 亿年后燃烧殆尽。如果我们能有效地管理好我们的星球，生物地球化学研究将有漫长的未来。

2.8 小 结

在这一章，我们回顾了原始地球形成和分化的理论。在行星形成过程中，部分元素

富集于其近表面，只有一些元素能溶于海水中。因此，产生生命的环境是一个具有地球化学丰度的元素特殊混合体。单一有机分子可在实验室通过物理过程合成，假设同样的反应在原始地球的高能栖息地发生。生命可能通过非生物合成，将这些成分形成简单的生命形式，然后形成现今我们知道的原始细菌。能量过程是生命系统必需的，这可能始于环境中有机分子的异养消耗。由于这些分子的持续缺失，多途径的自养过程产生能量得以进化，包括光合作用。自养光合作用贡献了几乎所有的 O_2 生产，在最近 20 亿年间不断积累在地球大气中。地球主要的生物地球化学循环有生物参与，它们的代谢活动与地球环境物质的氧化和还原过程相耦合。

推荐阅读

Broecker, W.S. 1985. *How to Build a Habitable Planet*. LaMont–Doherty Earth Observatory.
Brown, G.C. and A.E. Mussett. 1981. *The Inaccessible Earth*. Unwin Hyman.
Cox, P.A. 1989. *The Elements*. Oxford University Press.
Fraústo da Silva, J.J.R. and R.J.P. Williams. 1991. *The Biological Chemistry of Life*. Oxford University Press.
Hazen, R.M. 2012. *The Story of Earth: The First 4.5 Billion Years, from Stardust to Living Planet*. Viking Books.
Jakosky, B. 1998. *The Search for Life on Other Planets*. Cambridge University Press.
Kasting J.F. 2010. *How to Find a Habitable Planet*. Princeton University Press.
Knoll, A.H. 2003. *Life on a Young Planet*. Princeton University Press.
Williams, G.R. 1996. *The Molecular Biology of Gaia*. Columbia University Press.
Yung, Y.L. and W.B. DeMore. 1999. *Photochemistry of Planetary Atmospheres*. Oxford University Press.

习题

2.1 如果碳质球粒陨石含碳量平均值为 3.5%（质量比）（比较 Anders and Grevess 1999），需要多少质量的陨星能达到地球含碳总量（表 2.3）？与地球质量比如何？与地球含氮量相当的话，这些陨星含氮量（%）是多少？

2.2 假设现今生物圈的净初级生产量（表 5.3 和表 9.2）适用于地球过去 400 000 000 年，在这一时期的某一时间活组织中累计的碳量是多少？与地球含碳量和地壳质量相比怎样（估算或者引用一个数字）？ 你的结论是什么？

2.3 在现代地球海平面（1 个大气压），水的沸点是 100°C。如果表 2.3 中所有挥发物质清单在 40 亿年前的地球大气中存在，什么温度下液态水会首先凝结成海洋？基于你的计算，当凝结开始时，挥发物质清单中哪一组分在大气中含量最高？提示：你需要去查询不同温度下的水蒸气压。

2.4 全球火山喷发的总碳量（即 CO_2）最准确的估计约是 0.05×10^{15} g C/年。根据表 2.3 的数据，海洋沉积物 CO_2 的平均滞留时间是多少？为什么滞留时间要比最老的海洋地壳还早？

2.5 火山喷发（表 2.2）和地球可挥发性物质（表 2.3）中 N_2/Ar 的摩尔比是多少？为什么你认为火山喷发的 N_2/Ar 摩尔比要高于地球可挥发性物质？

CHAPTER 3

第3章 大　气

提　纲

3.1 引　言

以大气来开始我们的生物地球化学课程是有很多原因的。首先，大气是地球生命历史的进化产物（第 2 章），并且也是现代人类活动快速改变环境的重要证据。大气控制着地球的气候，进而最终决定了人类赖以生存的条件：食物和水供给、健康及经济等。另外，大气混合相对均匀，因此，大气组成的变化可以被看成是全球尺度生物地球化学过程变化的第一指标。大气环流在海洋和陆地间传输着生物地球化学组成成分，元素得以全球循环。

我们简约地从大气的结构、大气环流及大气组成讲起，然后讲述发生在不同气体间的化学反应，尤其在大气底层。许多这些反应能够将一些成分移出大气，沉降于陆地表面和海洋。面对持续的损失，大气组成平衡由生物过程向大气输送各种气体得以维持。本章我们将简单讲述大气不同气体的来源，更具体的内容将在后面的章节中介绍，特别是在土壤、湿地和海洋沉积物中发生的微生物过程。最后，我们介绍人类活动对全球大气的影响，包括臭氧损失和气候变化。

3.2　大气层结构与大气环流

大气是被地球引力保持在地球表面的。在任一高度，向下的引力（F）与该点之上的大气质量相关：

$$F = M(g) \tag{3.1}$$

式中，g 代表重力加速度（在海平面为 980 cm/s^2）。气压（单位面积上的压力）会随着大气高度的升高而降低，这是因为不断升高的高度上覆盖的大气质量在减小（Walker 1977）。在整个大气层中随海拔高度（A，单位为 km）升高而降低的大气压力（P，单位为 bar）呈对数关系[式（3.2）、图 3.1]：

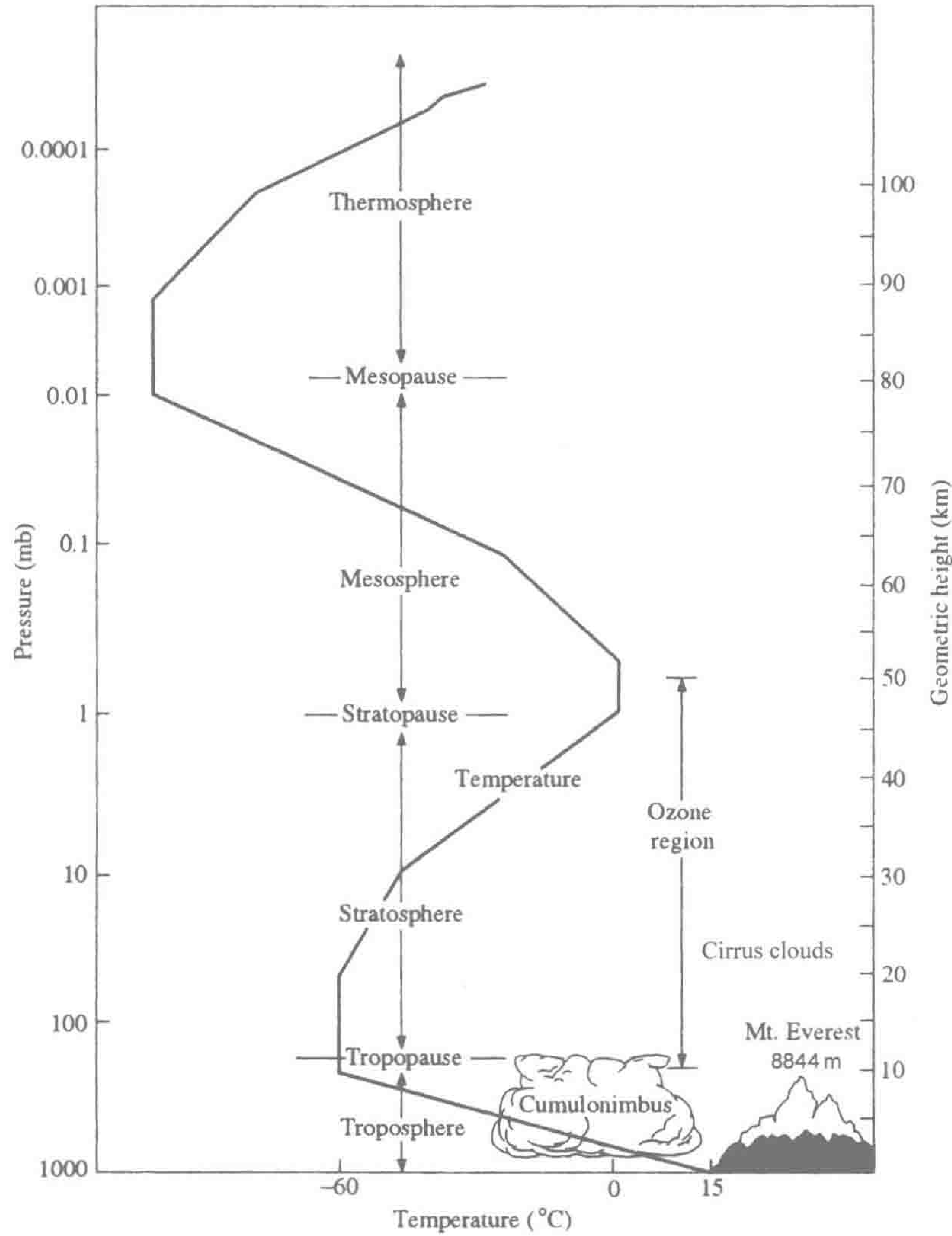


图 3.1　大气垂直结构与分层以及海拔高度至 100 km 的温度曲线。注意左纵坐标表示大气压力随着海拔高度升高呈现对数降低的趋势。

图中文字：Pressure：气压；Temperature：温度；Geometric height：几何高度；Troposphere：对流层；Tropopause：对流层顶；Stratosphere：平流层；Stratopause：平流层顶；Mesophere：中间层；Mesopause：中间层顶；Thermosphere：热层；Cumulonimbus：积雨云；Ozone region：臭氧区；Mt. Everest：珠穆朗玛峰；Cirrus clouds：卷云。

$$\log P = -0.06(A) \tag{3.2}$$

尽管大气化学组成相对均匀，当爬到高山山顶时我们经常会觉得山顶的空气好像要比海平面更“稀薄”一些。由于受上面大气压力，海平面上方单位空气体积分子丰度较高。因此，大气底层（即对流层）大约构成大气总质量的 80%（Warneck 2000）。这也是飞机在高空飞行时需要为旅客提高舱内压力的原因。

大气的一些组分，如臭氧、气溶胶和云层等，能够吸收和散射太阳射向地球的辐射，因此，仅约一半的太阳辐射穿透大气层被地表接收（图 3.2）。地球反射率或者反照率（albedo）可通过测定月球所接收到的“地球光”计算得到，约为 30%（Goode et al. 2001）。可能是由于颗粒物空气污染，最近几年地球反照率呈现缓慢上升趋势（Pallé et al. 2009；Wang et al. 2009）。反照率越高，太阳辐射到达地球的量越小（即全球暗化）。

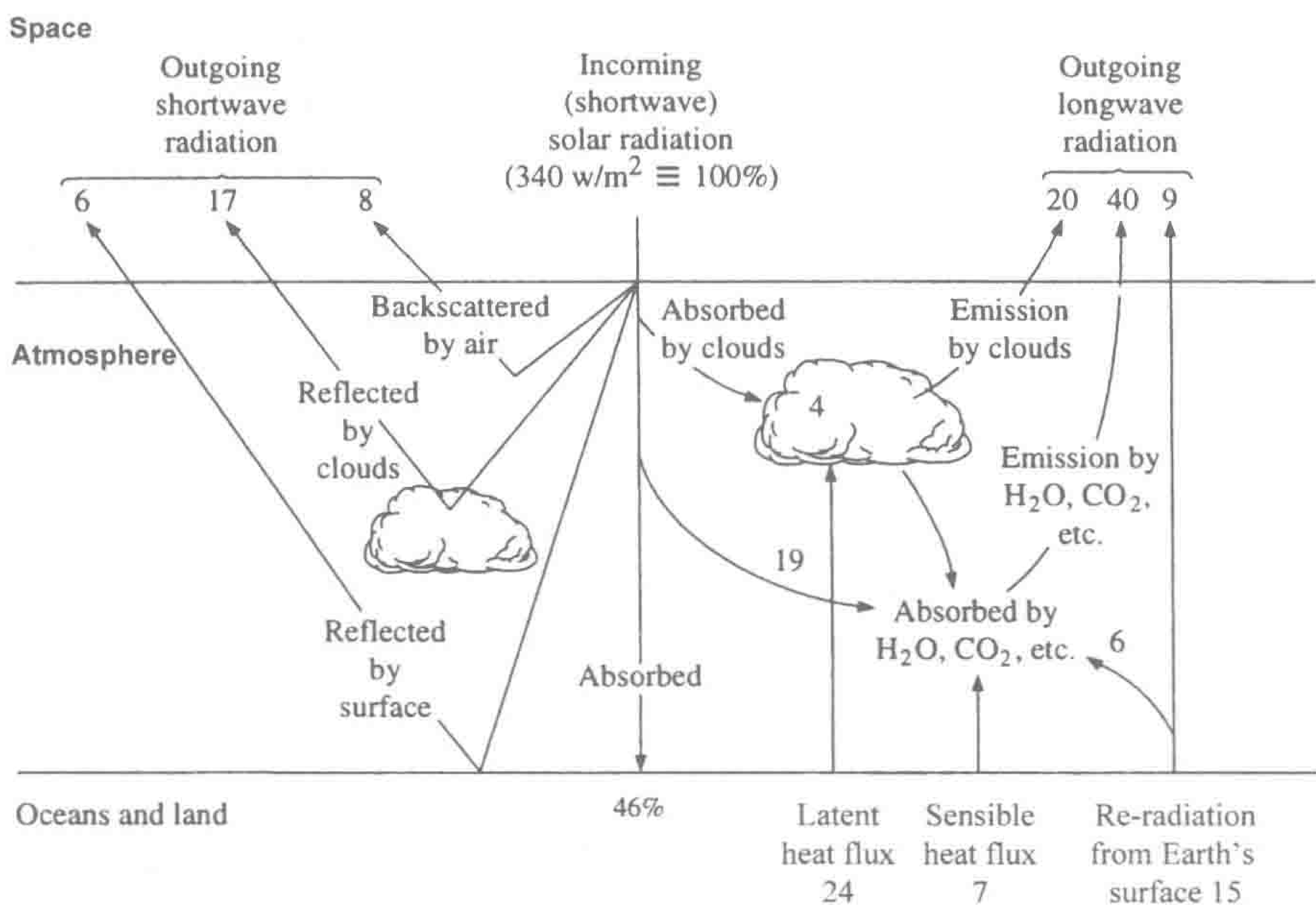


图 3.2　地球辐射预算，即地球接收来自太阳能量（340 W·m^{-2} 以短波辐射为主）的去向。大约 1/3 的辐射量被反射回太空，剩余的被大气（23%）或地表（46%）吸收。地表释放长波辐射（红外），其一部分被大气层气体吸收，暖化大气（温室效应）。大气释放长波辐射，使得地球接收和释放能量达到收支平衡。

来源：根据 MacCracken（1985）修订。

图中文字：Space：太空；Atmosphere：大气；Oceans and land：海洋和陆地；Incoming（shortwave）solar radiation：入射（短波）太阳辐射；Outgoing shortwave radiation：输出短波辐射；Outgoing longwave radiation：输出长波辐射；Backscattered by air：大气散射；Reflected by clouds：云层反射；Reflected by surface：地表反射；Absorbed by clouds：被云层吸收；Absorbed by H_2O，CO_2，etc.：被水蒸气、二氧化碳等吸收；Absorbed：被地表吸收；Latent heat flux：潜热通量；Sensible heat flux：显热通量；Re-radiation from earth's surface：地表再辐射；Emission by H_2O，CO_2，etc.：水蒸气、二氧化碳等的释放；Emission by clouds：云层的释放。

陆地和海洋表面发射长波长（热能）辐射至大气，因此大气层底部被加热，地球表面的大气温度最高（图 3.1）。由于热空气密度低而向上升，对流层大气被均匀混合。大气对流层的高度范围为 8~17 km，随季节和纬度变化。对流层上层的温度大约为–60℃，使得 10 km 以上大气含有很少量的水蒸气。

对流层上面为平流层，是一温度随着高度增加而升高的大气层，高度可达 50 km（图 3.1）。该大气层温度升高现象主要是由于臭氧吸收紫外线引起的。平流层大气的垂直混

合非常有限，就如对流层和平流层的界面（对流顶层，tropopaus）交换一样有限。因此，一旦物质进入平流层，它将在平流层内保留很长时间，并在高空得以全球范围的传输。

大气层的全球循环主要由对流层的热力混合作用贡献（图 3.3）。在赤道每年接受到大量的来自太阳的辐射，升高了大气温度（感热），并促进了热带海洋和森林的水分蒸

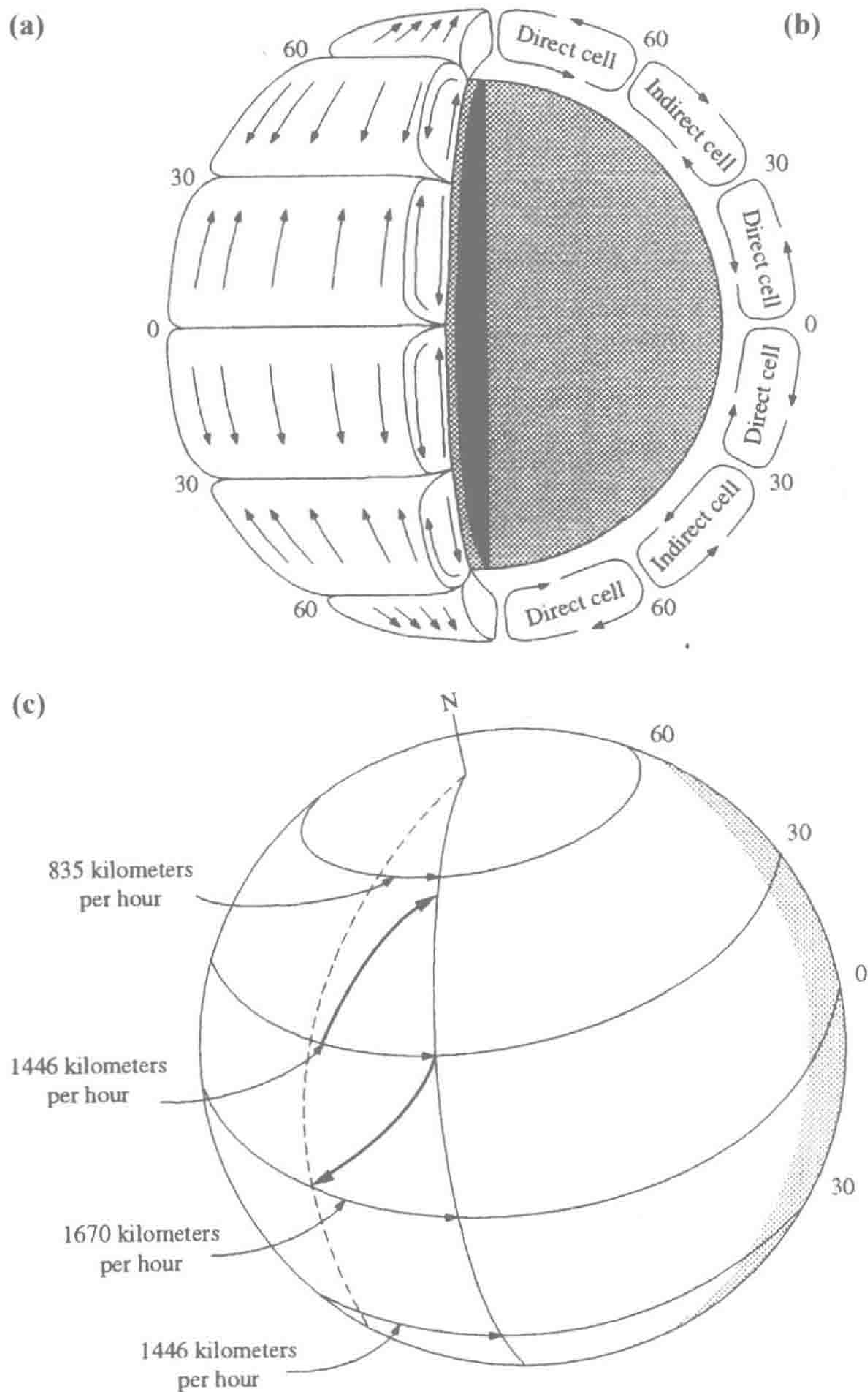


图 3.3 全球大气环流的地表模式（a）、垂直模式（b）和科氏惯性力（Coriolis force）分布（c）。当气体在不同维度间运动时，受因纬度不同导致地球自转表面速率不同而产生的科氏惯性力偏转。比如，当你在北纬 30º 随大气匀速向南移动时，你将以每小时 1446km 地表速率向东运动；当你到达赤道时，将以每小时 1670km 向东运动。因此，以恒定速率向南到达赤道时，你会发现所到达地点较预想地点向西偏离了 224 km。由于科氏惯性力，北半球大气移动向右偏移，而南半球大气移动向左偏移。

来源：根据 Oort（1985）和 Gross（1977）修订。

图中文字：Direct cell：直接环流圈；indirect cell：间接环流圈；835 kilometers per hour：每小时 835km。

发（潜热）。随着这些暖湿空气上升，其温度逐渐降低，在赤道地区形成了丰富的降雨。失去了水分后，上升气流向赤道北和南两侧分流。在以北纬和南纬 30° 为中心的地带，这些干燥的大气下沉返回到地球表面，形成压缩加热。全世界大多数主要沙漠与这一纬度的干热大气下行运动有关。相似但强度较弱的大气环流现象也发生在极地地区，冷空气下沉后沿地表向北或者南低纬度运动。正如众所周知的"直接哈得来环流圈"(direct Hadley cells)，热带和极地大气环流分别在南、北半球纬度 40°~60° 区域驱动着一间接大气环流，形成区域暴雨系统和盛西风带，这就是我们在温带地区所感受到的（图 3.3）。

南北半球各自对流层中大气的混合在时间尺度上需要几个月（Warneck 2000），这使得存留时间长达几天的大气污染物能够在区域内传输。比如，1995 年加拿大森林火灾释放的一氧化碳（CO）污染了美国东部大气（Wotawa and Traiber 2000）。2010 年 4 月 13～14 日冰岛 Eyjafjallajökull 火山爆发的几天后，波兰上空被火山灰云覆盖（Pietruczuk et al. 2010，Langmann et al. 2012），使大部分欧洲地区民航运输瘫痪数周。对流层大气垂直混合受对流驱动，尤其是雷暴雨，因此，对流层大气的寿命一般小于一周（Brunder et al. 1998，Bertram et al. 2007）。每年，南、北半球对流层大气通过热带辐合带（intertropical convergence zone，ITCZ）得以充分混合。如果一气体在某一半球呈较高浓度，我们可以推断在该半球区域存在一很强烈的自然或人为来源，无法被大气混合的均一化效应去除（图 3.4）。

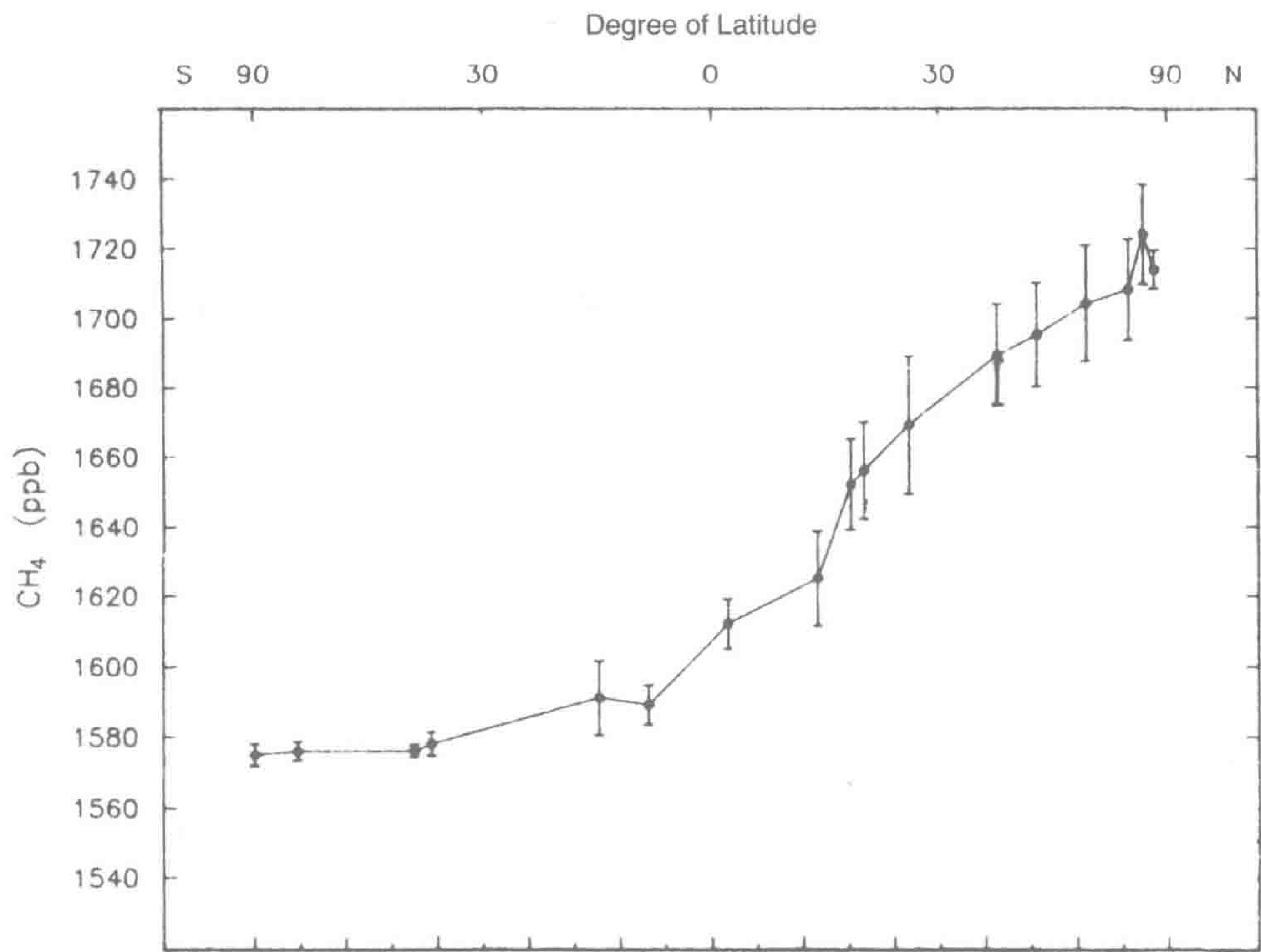


图 3.4 地球大气中甲烷（CH_4）平均浓度的纬度变化。

来源：根据 Steele et al.（1987）修订。

图中文字：Degree of latitude：纬度；S：南；N：北；ppb：十亿分之一。

对流层和平流层的大气交换由多个过程驱动。在热带哈得来环流圈（Hadley cell），上升的气流会携带一些对流层大气进入平流层（Holton et al. 1995，Fueglistaler et al. 2004）。上升携带作用的强度随季节变化，取决于所接受到的太阳辐射量变化。当对流层高度降低时，一部分对流层气体会被困留在平流层，反之亦然。另外，大尺度风（Appenzeller and Davies 1992，Hocking et al. 2007）、雷暴雨（Dickerson et al. 1987，Randel et al. 2010）和涡流扩散（Warneck 2000）也会引起层间气体交换。

通过跟踪释放至大气对流层的工业污染物，以及 20 世纪 50~60 年代早期因核武器试验释放至大气平流层的放射性物质去向，大气科学家研究了对流层和平流层间大气的交换过程（Warneck 2000）。这些研究提出的“平均滞留时间”（mean residence time，MRT）概念非常有用。在任一稳态体系内，MRT 定义为

$$\text{MRT} = \text{Mass} / \text{flux} \quad （平均滞留时间为气体质量和通量的比值） \tag{3.3}$$

式中，flux 指的是某一体系内的输入或输出通量①。由于平流层大气垂直混合有限，平流层大气的 MRT 随着高度升高而增加（Waugh and Hall 2002）。尽管如此，每年从平流层返回对流层的大气量为 4×10^{17} kg/yr（Seo and Bowman 2002），大约为平流层大气总量的 40%，即平均滞留时间为 2.6 年。因此，当火山喷发释放二氧化硫至平流层，2 年后，一半的二氧化硫存留在平流层，7.5 年后仍存留约 5%。

3.3 大 气 组 成

3.3.1 气体

表 3.1 列举了大气一些主要气体组成的全球平均浓度。其中，氮气、氧气和氩气三种主要成分占大气总质量（5.14×10^{21} g）的 99%（Trenberth Guillemot 1994）。这些气体的平均滞留时间远长于大气混合速率，因此，大气中氮气、氧气和所有惰性气体（He、Ne、Ar、Kr 和 Xe）浓度在全球范围内是均一的，与时间无关。

表 3.1 均匀混合大气组分的全球平均浓度 [a]

化合物	分子式	浓度	总质量（g）
主要成分（%）			
氮气	N_2	78.084	3.87×10^{21}
氧气	O_2	20.946	1.19×10^{21}
氩气	Ar	0.934	6.59×10^{19}
ppm 级别成分（10^{-6}）			
二氧化碳	CO_2	400	3.11×10^{18}
氖气	Ne	18.2	6.49×10^{16}
氦气	He	5.24	3.70×10^{15}
甲烷	CH_4	1.83	5.19×10^{15}
氪气	Kr	1.14	1.69×10^{16}

① 假设在一个稳态系统中示踪物呈指数曲线消失，那么示踪物每年的损失量（$-k$）等于年平均滞留时间的倒数（即 1/MRT）。任一时间（t，年）系统中滞留的示踪物量是其起始含量的 e^{-kt}，半衰期（年）为 $0.693/k$，以及 95%以上会在 $3/k$ 年消失。

续表

化合物	分子式	浓度	总质量（g）
ppb 级别成分（10^{-9}）			
氢气	H_2	510	1.82×10^{14}
一氧化二氮	N_2O	320	2.49×10^{13}
氙气	Xe	87	2.02×10^{15}
ppt 级别成分（10^{-12}）			
羰基硫化物	COS	500	5.30×10^{12}
氟氯昂			
CFC11	CCl_3F	280	6.79×10^{12}
CFC12	CCl_2F_2	550	3.12×10^{13}
氯代甲烷	CH_3Cl	620	5.53×10^{12}
甲基溴化物	CH_3Br	11	1.84×10^{11}

a. 仅列出平均滞留时间 1 年以上的气体组分。假设干燥大气的平均分子质量为 28.97g，大气总质量为 5.14×10^{21}g。
来源：更新自 Trenberth and Guillemot（1994）

大气中也存在着数百种稀有气体，包括大量的挥发性有机物（VOC）。植被释放最多的挥发性有机物是异戊二烯（isoprene），主要由针叶林等植物释放（Guenther et al. 2000，Fuentes et al. 2000）。相应地，表 3.2 列举了美国西南部沙漠几种灌木释放的挥发性有机物，以单萜类（monoterpene）化合物为主（Geron et al. 2006）。由植被释放的挥发性有机物被称为非甲烷碳水化合物（nonmethane hydrocarbons，NMHC）。人类同样释放多种痕量气体进入大气，比如丙酮和乙醇等含氧有机气体（Piccot et al. 1992，Chameides et al. 1992，Singh et al. 2001）。

表 3.2　美国西南部沙漠灌木挥发性有机物的释放通量（单位：$\mu g\ C\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$）

物种	异戊二烯	α-松萜	β-松萜	莰烯	月桂烯	*d*-柠檬烯	Γ-单萜类
Ambrosia deltoidea	<0.1	0.06（0.02）	0.31（0.18）	0.51（0.18）	2.3（1.1）	1.0（0.32）	4.1（1.6）
Ambrosia dumosa	<0.1	1.6（0.93）	3.0（1.5）	0.06（0.03）	1.1（0.82）	2.0（0.87）	7.9（3.4）
Atriplex canescens	<0.1	0	0	0.17（0.17）	0.13（0.12）	0	0.31（0.29）
Chrysothamnus nauseous	<0.1	0.28（0.28）	0	0	0.16（0.16）	0.21（0.02）	0.65（0.46）
Ephedra nevadensis	10（4.0）	0.05（0.01）	0.03（0.017）	0.01（0.006）	0.09（0.06）	0.11（0.06）	0.30（0.04）
Hymenoclea salsola	<0.1	1.4（0.31）	0.06（0.06）	0.02（0.02）	0.35（0.26）	0.30（0.30）	2.6（0.57）
Krameria erecta	<0.1	0.02（0.02）	0.06（0.001）	0.03（0.003）	0.14（0.05）	0.05（0.003）	0.30（0.03）
Larrea tridentata	<0.1	0.37（0.18）	0.12（0.04）	0.44（0.18）	0.30（0.13）	0.74（0.31）	2.0（0.48）
Lycium andersonii	<0.1	0.10（0.03）	0.27（0.10）	0.11（0.01）	0.39（0.02）	0.27（0.06）	1.1（0.18）
Psorothamnus fremontii	35（10）	0.50（0.19）	0	0	1.0（0.24）	0.50（0.18）	2.0（0.2）

来源：Geron et al.（2006）

大多数痕量气体活性强、平均滞留时间短，因此，它们在大气中的含量较低（Atkinson and Arey 2003）。这些气体浓度随空间和时间而变化。比如，我们预测在城市上空有一些高浓度的污染物（臭氧、二氧化碳等）（Idso et al. 2001），在沼泽和其他厌氧降解区域上空有一些高浓度的还原性气体（甲烷和硫化氢）（Harriss et al. 1982，Steudler and Peterson 1985）。风则在这些气体释放源下风向很短距离内将其混合稀释至对流层背景浓

度。气体浓度的空间不均一性能帮助我们甄别污染来源地，同时，也能帮助我们通过远程长期监测来研究大气组成的全球变化，比如最近大气 CH_4 浓度的升高。

Junge（1974）将大气各组成浓度的地理分布与其平均滞留时间进行了相关分析（图 3.5）。平均滞留时间短的气体地理空间分布不一，而平均滞留时间长的气体具有相对较小的空间变异。比如，大气中水任何时间的平均体积大约相当于 13 000 km^3 或者地表水深 24.6 mm（Trenberth 1998）。假如降雨在全球平均分配的话，平均日降雨量是 2.73 mm。由此推算，大气水蒸气的平均滞留时间为 24.6 mm/2.73 $mm \cdot d^{-1}$ = 9.1 d。这一平均滞留时间短于对流层大气循环，因此，我们可预测大气水蒸气浓度在空间和时间上具有很高的变异性（图 3.5）。这种气体浓度变异性与平均滞留时间之间的相互关系也适用于痕量的有机气体（如丙烷），一般滞留时间为几天（Jobson et al. 1999）。

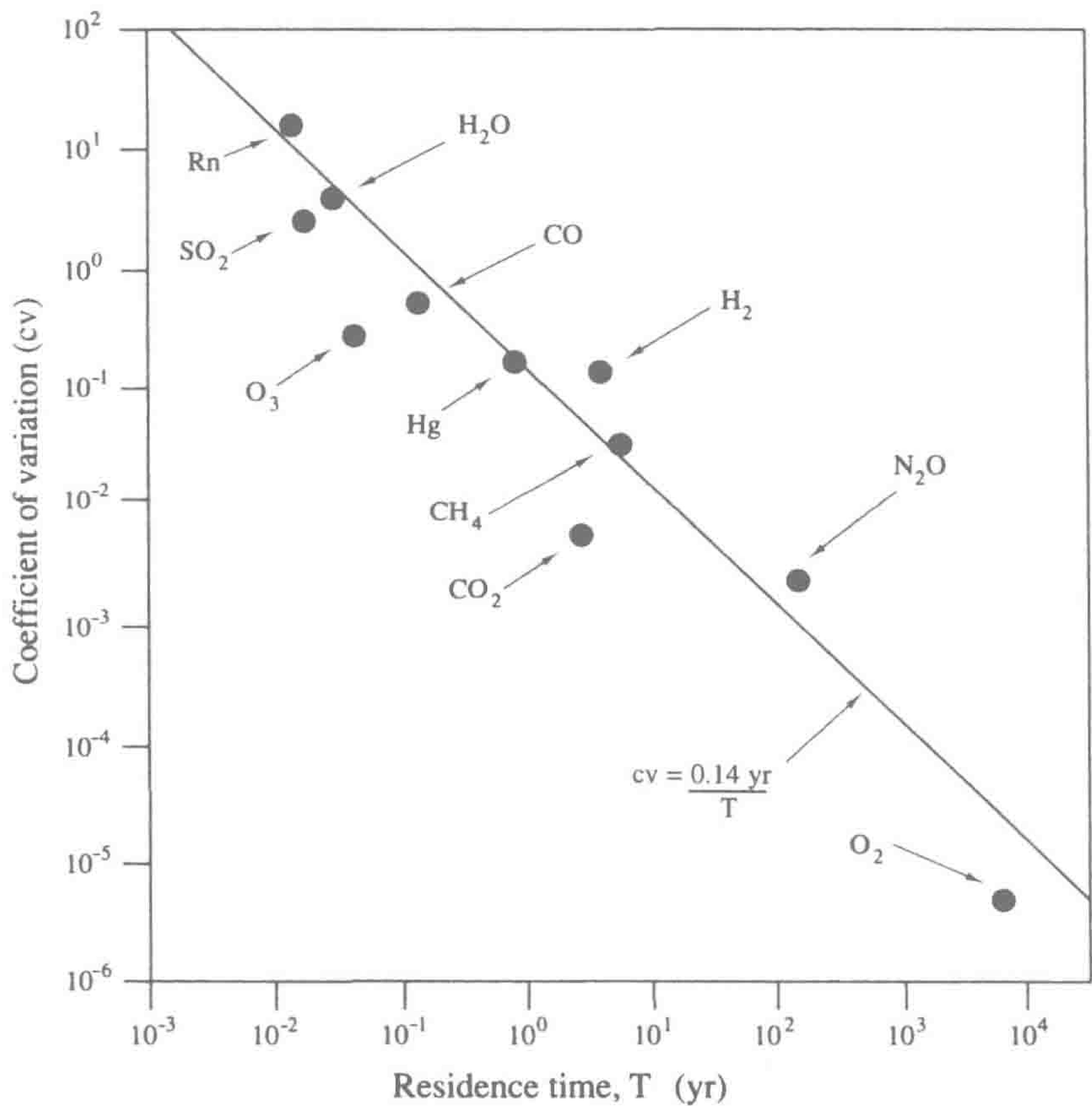


图 3.5 大气各组成气体浓度的变异性［以多次检测的变异系数（coefficient of variation）表达］与其大气平均滞留时间（residence time）的关系。

来源：Junge（1974）and Slinn（1988）

大气中二氧化碳平均滞留时间大约为 5 年，比大气层完全混合所需要时间略长。由于植物对 CO_2 的季节性吸收，全球 CO_2 浓度（大约 400 ppm）具有非常小的季节性和纬度变化（约±1%）（图 1.1 和图 3.6）。而大气中 O_2 浓度很高，且平均滞留时间达到约 4000 年，远高于大气层完全混合所需时间，因此，研究大气 O_2 浓度的变异性需要非常小心（Keeling and Shertz 1992）。

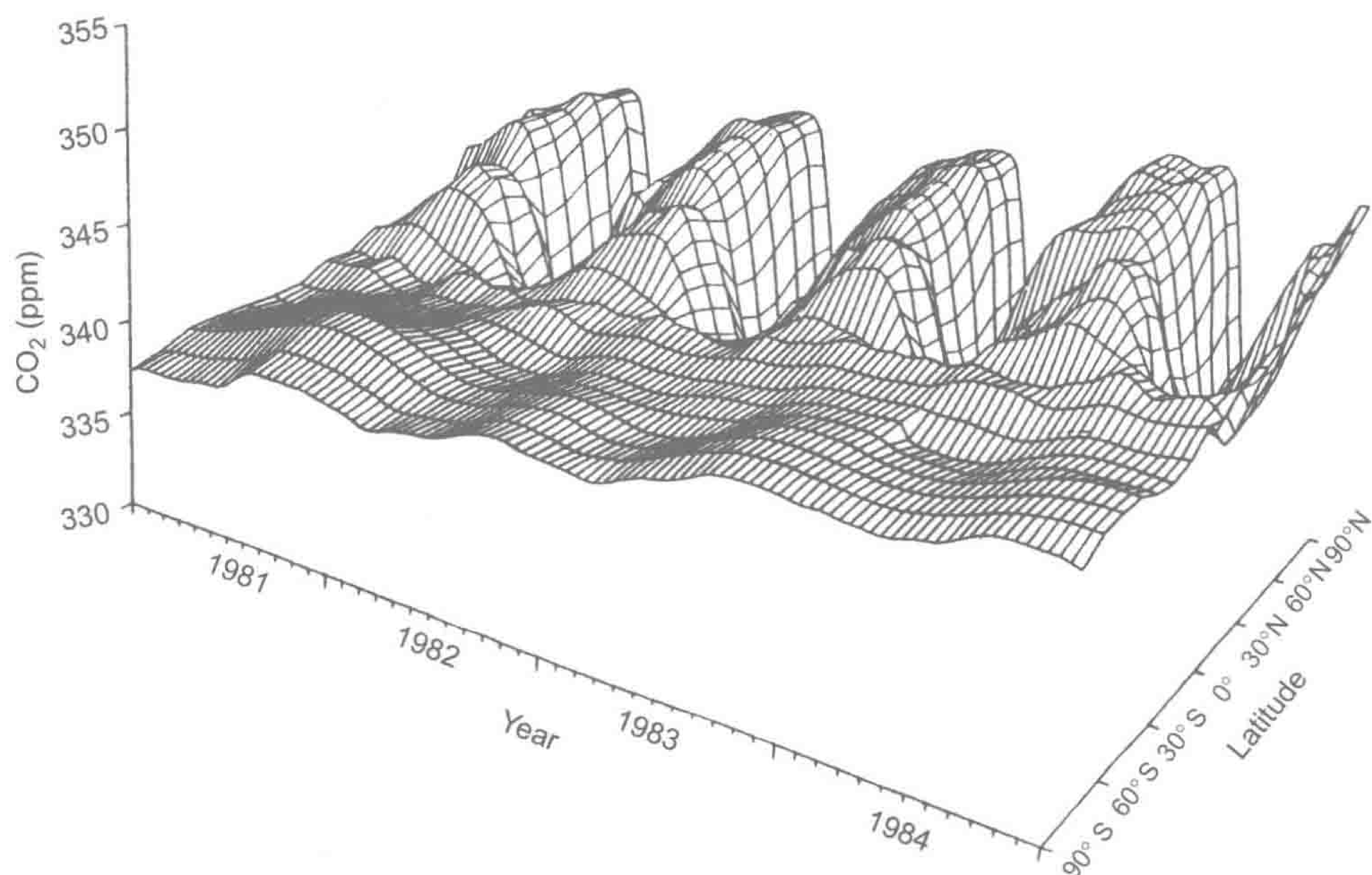


图 3.6 地球不同纬度带大气 CO_2 浓度的季节性变化（1981–1984）（Conway et al. 1988）。南半球大气 CO_2 浓度季节性波动较小，北半球在冬季达到峰值。
图中文字：Latitude：纬度；Year：年。

平均滞留时间小于 1 年的气体因滞留时间短而不能被混合到平流层。实际上，含氯氟烃类所具有的价值很高但非常危险的工业特性，即极高的化学惰性，使其能在对流层长时间滞留（Rowland 1989），从而使其能够进入平流层，导致平流层臭氧被紫外线破坏。

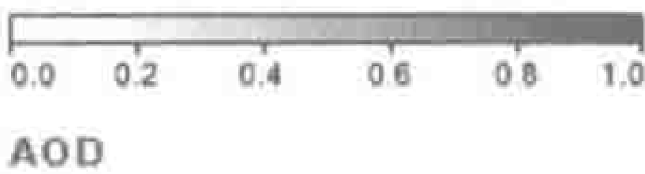
3.3.2 气溶胶

除各种气体组分外，大气还含有不同来源的颗粒物，即气溶胶（表 3.3）。在干旱和半干旱区域，土壤颗粒经风蚀（即风蚀风化或风力搬运）悬浮进入大气（Pye 1987，Engelstaedter et al. 2003，Ravi et al. 2011）。粒径小于 1.0 μm 的颗粒物被气流悬浮到大气中，进而可被长距离传输。最近的估算表明，干旱且无覆盖的农业土壤每年有 2×10^{15} g 土壤颗粒进入大气（Zender et al. 2004），其中 20%颗粒物参与长距离传输。进入大气的土壤尘埃通量由于人类种植活动而呈增加趋势，尤其在半干旱区农田（Tegen et al. 2004，Multiza et al. 2010），在干旱发生时进一步增加。来自中亚沙漠的尘埃被发现沉降于太平洋（Duce et al. 1980），为海洋浮游藻类提供了大量生长所需的铁元素（Mahowald et al. 2005b，详见第 9 章）。与之相似，来自撒哈拉沙漠的尘埃为大西洋浮游藻类提供营养物质（Talbot et al. 1986，Wu et al. 2000，Jickells et al. 2005），也为亚马孙热带雨林输送了磷（Swap et al. 1992，1996；Perry et al. 1997；Okin et al. 2004）。沙漠尘埃已被一些卫星监测，包括美国国家航空航天局（NASA）的 MODIS 卫星（Tanre et al. 2001，Kaufman et al. 2002，图 3.7）。一般而言，土壤尘埃在大气运输过程中会升高陆地上空大气温度，而降低海洋上空大气温度，因为土壤尘埃具有较低的表面反射率（Ackerman and Chung 1992，Kellogg 1992，Yang et al. 2009）。

表 3.3　全球自然和人为来源的气溶胶产量和大气负荷

	排放质量（10^{12} g·yr^{-1}）	质量负荷（Tg）	年排放颗粒数浓度（个·cm^{-3}.yr^{-1}）	颗粒数浓度负荷（个·cm^{-3}）
含碳气溶胶				
初级有机物（0~2 mm）	95	1.2	–	310×10^{24}
生物质燃烧	94	–	7×10^{27}	–
化石燃料	4	–	–	–
生物源	35	0.2	–	–
黑炭（0~2 mm）	10	0.1	–	270×10^{24}
露天焚烧和生物燃料	6	–	–	–
化石燃料	4.5	–	–	–
二次有机物	28	0.8	–	–
生物源	25	0.7	–	–
人为源	3.5	0.08	–	–
硫酸盐	200	2.8	2×10^{28}	–
生物产生	57	1.2	–	–
火山	21	0.2	–	–
人为	122	1.4	–	–
硝酸盐	18	0.49	–	–
工业灰尘等	100	1.1	–	–
海盐				
d<1 μm	180	3.5	7.4×10^{26}	–
d = 1~16 μm	9940	12	4.6×10^{26}	–
总量	10130	15	1.2×10^{27}	27×10^{24}
土壤灰尘				
<1 μm	165	4.7	4.1×10^{25}	–
1~2.5 μm	496	12.5	9.6×10^{25}	–
2.5~10 μm	992	6	–	–
总量	1600	18±5	1.4×10^{26}	11×10^{24}

来源：Andreae and Rosenfeld（2008）



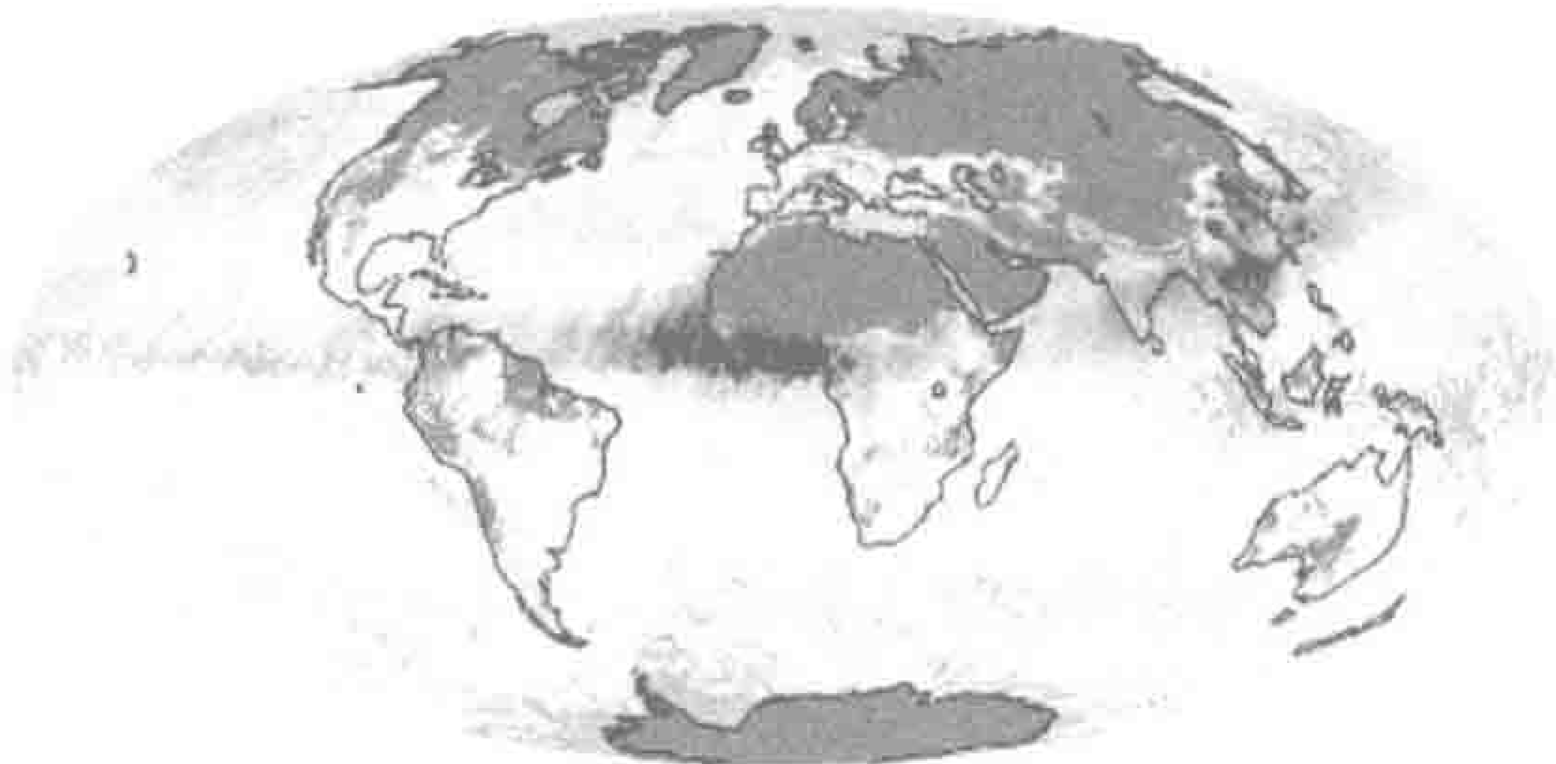


图 3.7　地球大气层气溶胶分布[气溶胶光学厚度（aerosol optical depth，AOD）]。由美国国家航空航天局（NASA）MODIS 卫星拍摄。AOD 指单位体积大气中气溶胶吸收太阳光的强弱。注意：非洲撒哈拉南部地区高浓度气溶胶向西传输到亚马孙地区，中国沙漠地区高浓度气溶胶向东传输至太平洋。来源：http：//earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps/view.php?dl=MODAL2_M_AER_OD.

海洋表面泡沫破裂产生的细小水滴进入大气（MacIntyre 1974，Wu 1981），当水滴的水分蒸发后，盐分结晶形成海盐气溶胶，几乎包括了海水的所有化学组成（Glass and Matteson 1973，Möller 1990）。与土壤尘埃相比，大多数海盐气溶胶由于粒径较大而快速沉降回海洋，但有一大部分会悬浮于大气中参与全球传输。Möller（1990）估算每年海盐气溶胶产生量达到 10×10^{15} g，将 200×10^{12} g 的氯从海洋传输至陆地（详见图 3.16）。其他研究者估算的海盐气溶胶产生量基本相似（Erickson and Duce 1988，Gong et al. 1997，Sofiev et al. 2011）。

有机颗粒物来源广泛，包括花粉、植物碎片和细菌等（Després et al. 2012）。森林火灾产生的炭颗粒物悬浮于大气对流层中，森林火灾烟雾中的挥发性碳水化合物经冷凝后亦会形成粒径更小的有机颗粒物（烟尘，soot）（Hahn 1980，Cachier et al. 1989）。据估算，亚马孙区域森林火灾每年向大气输送 1×10^{13} g 的颗粒物（Kaufman et al. 1990）。由于热带地区用于燃烧的生物量比例增加，可能导致全球森林火灾产生的气溶胶量显著增加（Andreae 1991，Cahoon et al. 1992）。森林火灾源气溶胶会影响区域降雨格局（Cachier and Ducret 1991）和全球气候（Penner et al. 1992）。同时，过去一个世纪的温带区域森林火灾控制已显著降低了其对大气气溶胶的贡献（Clark and Royall 1994）。

火山大爆发将超细分散的岩石材料（火山灰）喷射至大气，在很大的区域沉降（表3.4），参与下风向区域土壤发育（Watkins et al. 1978，Dahlgren et al. 1999，Zobel and Antos 1991）。剧烈的火山爆发会将火山气体和火山灰喷射入平流层，参与全球传输，并能在几年内影响全球气候（Langway et al. 1995，McCormick et al. 1995，Briffa et al. 1998）。

表 3.4　美国华盛顿州圣海伦斯火山爆发（1980 年 5 月 19 日）过程中产生的气溶胶颗粒和火山灰化学组成

成分	颗粒物样品	火山灰
大量元素（%）		
SiO_2	65.0	65.0
Fe_2O_3	6.7	4.81
CaO	3.0	4.94
K_2O	2.0	1.47
TiO_2	0.42	0.69
MnO	0.054	0.077
P_2O_5	–	0.17
微量元素（ppm）		
S	3220	940
Cl	1190	660
Cu	61	36
Zn	34	53
Br	＜8	1
Rb	＜17	32
Sr	285	460
Zr	142	170
Pb	36	8.7

来源：Fruchter et al.（1980）and Hooper et al.（1980），美国科学促进会（AAAS）授权使用。

大气气体间反应生成的细小颗粒，定义为二次气溶胶。比如，当大气中 SO_2 被氧化成硫酸（H_2SO_4）后，与大气中氨气（NH_3）反应生成富含（NH_4）$_2SO_4$ 的颗粒物（Behera and Sharma 2011）：



$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \tag{3.4}$$

大气中氨来源很多，最主要的来源是农业活动（第 12 章）。海洋来源的二甲基硫化物被氧化生成硫酸盐气溶胶（第 9 章）。硫酸盐气溶胶可提高地球大气的反射率，因此。估算大气硫酸盐气溶胶丰度是全球气候模型的重要组成（Kiehl and Briegleb 1993，Mitchell et al. 1995）。植物释放的挥发性有机物质亦可生成二次气溶胶，如异戊二烯（Kavouras et al. 1998，O'Dowd et al. 2002，Henze and Seinfeld 2006，Jimenez et al. 2009，Pöschl et al. 2010）。

最后，大气中的大量颗粒物来自于人类工业活动过程，尤其是煤炭燃烧（Hulett et al. 1980，Shaw 1987）。全球范围内，化石燃料燃烧释放的颗粒物与地球表面岩石风化引起的元素释放是相当的（Bertine and Goldberg 1971）。细颗粒物大气污染严重影响人体健康（Samet et al. 2000，Pope et al. 2009，Anenberg et al. 2010）。幸运的是，由于污染控制措施的实施，很多发达国家因工业活动排放的颗粒物量呈递减趋势（Renberg and Wik 1984）。作为最为广泛的人为源气溶胶——汽车尾气排放的铅颗粒，由于过去 30 年含铅汽油使用量的减少，其全球大气丰度显著下降（Boutron et al. 1991）。在其他一些地区，由于大气污染未得到控制，最近几年大气气溶胶则呈上升趋势（Streets et al. 2008，Dey and Girolamo 2011），影响全球灰霾发生。总体上，人为活动对现代大气气溶胶负荷的贡献率约为 10%（表 3.3）。

虽然细颗粒物（<1.0 μm）[①]在大气中比大颗粒物数量多，但大颗粒物才是大气颗粒物总质量的重要贡献者（Warneck 2000，Raes et al. 2000）。来自自然和人为排放的纳米颗粒物（<0.3 μm）（Kumar et al. 2010，Hendren et al. 2011）对人类健康的影响备受关切。大气颗粒物质量随着高度增加而降低，变异范围在 1~50 $\mu g/m^3$，接近地表未污染地区的含量。尽管颗粒物在大气滞留时间与其粒径大小成反比，但对流层中大气颗粒物的平均滞留时间约为 5 天（Warneck 2000）。因此，颗粒物在大气中分布并不均匀。由于具有较长的滞留时间，大气细颗粒物对地球气候影响最大，是大气中最大的物质流。

气溶胶组成具有很大的变异性，与大陆、海或人类等排放源的距离远近有关（Heintzenberg 1989，Murphy et al. 1998）。在陆地上空，气溶胶主要由土壤矿物和人为污染物等组成（Shaw 1987，Gillette et al. 1992）。在海洋上空，气溶胶是陆地源硅酸盐矿物和海洋源海盐的混合物（Andreae et al. 1986）。很多研究者通过气溶胶不同元素组成间的比例进行溯源，以解析不同排放源对气溶胶的相对贡献率（如 Moyers et al. 1977，Rahn and Lowenthal 1984）。

气溶胶对大气气体化学反应非常重要，同时也是形成雨滴的凝结核，亦被称为云凝结核（cloud condensation nuclei，CCN）。当大气水蒸气在直径大于 0.1 μm 的颗粒物上凝结时，雨滴就形成了。在雨滴逐渐增大降落至地面的过程中，与其他颗粒碰撞，并吸收大气气体。土壤尘埃常含有很大一部分难溶物质（Reheis and Kihl 1995），而海盐气溶

① 美国环境保护署（US EPA）定义 PM2.5 为直径小于 2.5μm 的小颗粒气溶胶。

胶和来自人为污染源的颗粒物通常可溶，成为雨水的主要水溶性化学成分。大气气体与气溶胶或雨滴的反应被称为异源（heterogeneous）或多相（multiphase）反应（Ravishankara 1997）。这些反应是去除大气中多种活性气体的重要过程。

3.4 对流层生物地球化学反应

3.4.1 主要组成——氮气和氧气

毫无疑问的是，大气主要组成——N_2、O_2 和 Ar（氩气）在大气中具有接近均一的分布和很长的平均滞留时间。氩气是惰性气体，自地壳初始排气过程开始一直在地球大气中累积（第 2 章）。从生物地球化学的角度来看，氮气实际上也是惰性的，活性氮仅仅存在于一些分子中，如 NH_3 和 NO。总体上，活性氮气体有时候称为“奇数”氮，因为这些活性氮气体分子中 N 原子数是奇数（与 N_2 或者 N_2O 相比较）[①]。且不论氮气在大气中的丰度，N_2 的惰性使得其反应生成“奇数”或者活性氮的速率成为了陆地和海洋植物生长的最重要限制因子（Delwiche 1970，LeBauer and Treseder 2008）。在所有大气气体中，只有氩气和其他惰性气体比氮气的活性更低。

将 N_2 转变为活性氮的过程被称为固氮过程，通常在闪电时发生。但是由闪电产生的全球 NO 量（$<5\times10^{12}$ g N/yr，第 12 章）是非常低的，无法成为大气 N_2 转化的重要贡献者。目前，在生物圈最重要的固氮来源是细菌，细菌通过生物固氮作用将 N_2 转变为 NH_3[式（2.10）]。目前我们对全球生物固氮作用的了解还很有限，因为很难将小尺度测定扩展到整个地球表面（第 6 章和第 9 章）。包括人工固氮在内，全球固氮量不会超过 450×10^{12} g N/yr，这包括目前占近 1/3 全球固氮量的人工氮肥合成（第 12 章）。

自然固氮作用能在 4000 万年内将大气中所有的 N_2 移除[②]。幸运的是，反硝化作用将 N_2 返还至大气[式（2.20）]。目前，还没有足够的证据能表明固氮或者反硝化速率随着大气中 N_2 浓度变化而变化。在整个地质时期，生物圈对维持地球大气中 N_2 浓度都具有重要作用，但在较短时间尺度上，由于大气中 N_2 含量巨大，生物圈的这一作用非常微小（Walker 1984）。

在第 2 章，我们讨论了地球生命进化过程中 O_2 在大气中的积累。目前，大气中 O_2 的很小一部分是来自于地质年代光合作用（图 2.8）。然而，大气中 O_2 的含量远远高于陆地植物碳储量。一次性完全燃烧陆地所有有机质仅能降低大气中 O_2 含量的 0.45%（第 5 章）。大气中 O_2 的积累主要来源于长期深埋在海洋沉积物中的还原性碳（Berner 1982），几乎接近地球还原性有机碳的总储量（表 2.3）。碳的埋储速率取决于海床的面积和深度，它们决定了厌氧水平（Walker 1977，Hartnett et al. 1998）。由于海床面积和深度的变化与大气中 O_2 含量成反比，有机质埋储和氧化间的平衡维持着大气 O_2 浓度处于约 21%的稳定状态（见第 9 章和第 11 章）。

在漫长的地质年代，大量的 O_2 被还原性地壳矿物风化所消耗，尤其是 Fe 和 S（图

---

① “奇数氮”的定义不清。在实际应用时，它是指大气中氮的不同氧化态，包括 N_2O_5；但不包括 NH_3，虽然也是奇数氮原子。

② 大气氮质量（表 3.1）除以全球生物固氮速率（270×10^{12} g N/yr）得到 N_2 在大气中的平均滞留时间为 4 300 000 yr。因此，k=7.0×10^{-8}，3/k=4300 万年。

2.8)；按照目前这些矿物的风化速率，大气中所有的 O_2 将在 7000 万年内耗尽（Lenton 2001，见图 11.8）。但是，还原性矿物风化速率并不随大气 O_2 含量变化而发生显著变化，因此，风化不是大气 O_2 含量的主要控制因子。总之，不论 O_2 的潜在反应活性如何，它与还原性物质的反应是相当缓慢的，因此，O_2 是大气的稳定组成。O_2 在大气中的平均滞留时间约为 5000 年，主要取决于与生物圈的交换（对比图 3.5 和图 11.8）。正因为如此，在大气中 O_2 是充分混合和均一的。每年植物光合和呼吸作用引起的大气 O_2 含量季节性变化仅为±0.002%（图 1.1）。

3.4.2 二氧化碳

二氧化碳在大气中不与其他气体发生化学反应。CO_2 浓度受地表交互作用的影响，包括碳酸盐–硅酸盐循环（图 1.3），基于亨利定律的大气与海水气体交换[式（2.4）]，以及陆地植物光合和呼吸作用的年度循环（图 1.1 和图 3.6）。对于地球陆地表面，根据我们估算的最佳植物年吸收 CO_2 量（60×10^{15} g C，第 5 章）可推算一个 CO_2 分子在被光合作用捕获之前在大气中的平均滞留时间约为 12.5 年。大气 CO_2 与海水的年交换量约为陆地植物年吸收 CO_2 量的 1.5 倍，特别是寒冷地区具有下降流和高生产力的海区。陆地和海洋对 CO_2 的吸收可能随大气 CO_2 浓度升高而增加，潜在地缓冲了大气 CO_2 浓度波动（第 5、9 和 11 章）。根据式（3.3），大气 CO_2 的平均滞留时间取决于大气 CO_2 通量（即陆地和海洋的 CO_2 吸收总量），据此推算约为 5 年。因此，大气 CO_2 浓度存在一定的季节性和纬度变化（图 1.1 和图 3.6）。

碳酸盐–硅酸盐循环也缓冲了大气 CO_2 浓度的变化，但在小于 1 万年的尺度上不会显著影响大气 CO_2 浓度（Hilley and Porder 2008）。我们将在第 11 章全球碳循环中对这些过程的贡献进行详细讲述。目前由化石燃料燃烧和陆地植被破坏引起的大气 CO_2 浓度升高并不是一个稳态。这些过程释放 CO_2 速率比陆地和海洋吸收 CO_2 的速率要快。如果这些过程被终止，CO_2 浓度会重新回到稳态，几百年后人类活动所释放的几乎所有 CO_2 都将深埋在海洋。同时，大气 CO_2 浓度升高会引起“温室效应”，导致大气显著变暖。

3.4.3 痕量生物源气体

火山是地球大气中挥发性物质的原始来源（第 2 章）和一些至今能检测到的还原性气体（H_2S、H_2、NH_3 和 CH_4）的来源（表 2.2）。然而，大多数情况下，现代大气中这些气体主要来源于生物圈，尤其是微生物活动（Monson and Holland 2001）。CH_4 主要产生于湿地厌氧分解作用（第 7、11 章），氮氧化物主要来自于微生物转化（第 6、12 章），一氧化碳来自于生物质和化石燃料燃烧（第 5、11 章），而挥发性碳氢化合物（如异戊二烯）是由植被和人类工业活动产生的（第 5 章）。这些含 N 和 S 的痕量气体的产生对生物圈调控的相关元素全球循环有着重要贡献（Crutzen 1983）。这些痕量气体在大气中的含量通常会超过根据含有 21%O_2 大气的地球化学平衡所计算的预测值（表 3.5）。

与主要组成气体不同，大气中众多痕量生物源气体具有很高的活性，具体表现为短的大气平均滞留时间和浓度的时空变异（参考图 3.5）。大气中这些气体的浓度取决于当地排放源与去除这些气体的大气化学反应（即汇）之间的平衡。汇主要取决于氧化反应和雨水对反应产物的捕获。目前，大气中这些气体的浓度几乎都因为人为活动而提高，

人类正在全球水平影响了生物地球化学（Prinn 2003）。

表 3.5 大气中一些痕量生物源气体

化合物	化学式	浓度（ppb）		平均滞留时间	与OH自由基反应的汇百分比（%）
		预测值[a]	实测值[b]		
含碳化合物					
甲烷	CH_4	10^{-148}	1830	9 yr	90
一氧化碳	CO	10^{-51}	45~250	60 d	80
异戊二烯	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$		0.2~10.0	<1 d	100
含氮化合物					
一氧化二氮	N_2O	10^{-22}	320	120 yr	0
氮氧化物	NO_x	10^{-13}	0.02~10.0	1 d	100
氨气	NH_3	10^{-63}	0.08~5.0	5 d	<2
含硫化合物					
二甲基硫	$(CH_3)_2S$		0.004~0.06	1 d	50
硫化氢	H_2S		<0.04	4 d	100
羰基硫化物	COS	0	0.5	5 yr	20
二氧化硫	SO_2	0	0.02~0.10	3 d	50

a. 含 21%O_2 大气平衡时的大约浓度（Chameides and Davis 1982）。
b. 对于平均滞留时间短的气体，数据范围是根据偏远未污染区域的测定值给出的。

尽管具有很高的丰度，但 O_2 不会在大气中直接氧化还原性气体。相反，在阳光下通过一系列反应，一小部分 O_2 被转变为大气强氧化物——臭氧（O_3）和羟基自由基（OH）（Logan 1985，Thompson 1992）。O_3 和 OH 则将众多痕量气体氧化成 CO_2、HNO_3 和 H_2SO_4。

对大气中臭氧的自然产量、发生和反应过程的认知非常重要。几乎每天我们都会读到互相矛盾的报道，即平流层臭氧层破坏和对流层臭氧污染的有害作用。对这两者的任一事件都表明人类活动影响臭氧的自然浓度，这对大气生物地球化学十分重要。

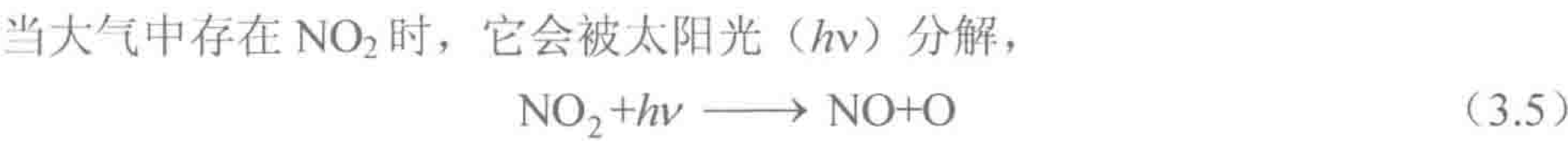
多数的 O_3 产生于平流层 O_2 与太阳光的反应，将在下一节讲述。一部分产生的 O_3 会随平流层和对流层混合过程被传输到地球表面（Hocking et al. 2007），影响对流层大气 O_3 收支（表 3.6）。然而，在污染城市（如洛杉矶）烟雾中观测到高浓度的 O_3，这改变了大气化学家对对流层产 O_3 化学反应的认知（Warneck 2000）。

表 3.6 对流层臭氧收支平衡

源或汇	工业化前	目前	人为影响
平流层输入	+696	+696	0
对流层产生（即污染大气的化学反应）	+199	+686	+487
对流层消耗（清洁大气的化学反应）	–435	–558	–123
干沉降	–459	–825	–366

注：所有数据单位为 Tg（10^{12} g）O_3/yr。
来源：Levy et al.（1997）

当大气中存在 NO_2 时，它会被太阳光（$h\nu$）分解，



$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \quad (3.5)$$

进一步反应生成了 O_3：



$$O+O_2 \longrightarrow O_3 \tag{3.6}$$

这一反应次序是一个典型的同相气体反应（homogeneous gas reaction），也就是大气中气体组成间的气相反应。总反应式为



$$NO_2+O_2 \longleftrightarrow NO+O_3 \tag{3.7}$$

这是一个双向平衡反应，因此，高浓度 NO 会使反应向相反方向发生。太阳光是通过这些反应形成臭氧的关键，因此称其为光化学反应。在夜晚，O_3 与 NO_2 反应生成硝酸而被消耗（Brown et al. 2006b）。

NO_2 和 NO 统称为 NO_x，常见于污染空气中，主要来自于工业和机动车排放①。这两种气体在自然大气中也有少量的存在，来自森林火灾、闪电放电和土壤微生物过程（第 6 章）。因此，在对流层中由 NO_2 生成 O_3 的反应可能一直存在，但由于现代工业活动大大提高了大气中 NO_2 或其他 O_3 前体的含量，对流层大气 O_3 的浓度也升高了（Volz and Kley 1988，Lelieveld et al. 2004，Cooper et al. 2010）。

对流层 O_3 还会进一步发生光化学反应，



$$O_3+h\nu \longrightarrow O_2+O\left(^1D\right) \tag{3.8}$$

式中，$h\nu$指波长小于 318 nm 的紫外光；O（^{1}D）是处于激发态的氧原子。O（^{1}D）与水反应生成羟基自由基：



$$O\left(^1D\right)+H_2O \longrightarrow 2OH \tag{3.9}$$

羟基自由基（OH）的生成量与紫外线辐射量显著相关（Rohrer and Berresheim 2006）。OH 进一步反应生成大气平均滞留时间更短的氧化物，即 HO_2 和 H_2O_2（Thompson 199，Crutzen et al. 1999），



$$2OH+2O_3 \longrightarrow 2HO_2+2O_2 \tag{3.10}$$



$$2HO_2 \longrightarrow H_2O_2+O_2 \tag{3.11}$$

羟基自由基的大气平均含量约为每立方厘米 1×10^6 个分子（Prinn et al. 1995）。最高浓度出现在白天（Platt et al. 1988，Mout 1992）和水蒸气含量最高的热带地区（Hewitt and Harrison 1985）。羟基自由基在大气中平均能滞留几秒，因此其浓度变异性很大。在某一区域的浓度可通过激光束进行测量，激光吸光率与通路中羟基自由基个数相关（Dorn et al. 1988，Mount et al. 1997）。

由于平均滞留时间很短，大气羟基自由基的全球平均浓度必然需要通过间接的方法估算。为了估算其浓度，大气化学家借助于只有由人类合成的甲基氯仿（也称为三氯乙烷）气体。甲基氯仿的平均滞留时间约为 4.8 年（Prinn et al. 1995），因此它在大气中可以得到很好的混合。在实验室，甲基氯仿与羟基自由基反应，



$$OH+CH_3CCl_3 \longrightarrow H_2O+CH_2CCl_3 \tag{3.12}$$

该反应在 25℃的速率常数（K）为 0.85×10^{-14} $cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$（Talukdan et al. 1992）。根据甲基氯仿工业产量（P）及其大气累积量（A），我们可以估算大气中现有羟基自由

① NO_x（发音为“诺克斯”）指的是 NO 和 NO_2 的总量，NO_y 被用来表示 NO_x 总量和其他氮氧化物，如 HNO_3 和 $CH_3C(O)O_2NO_2$（过氧乙酰硝酸酯，简称 PAN）。

基浓度，即

$$OH = (P - A) / K \tag{3.13}$$

羟基自由基是对流层大气氧化能力的主要来源。比如，在未污染大气中，羟基自由基通过一系列反应将甲烷分解，



$$CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O \tag{3.14}$$



$$CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O_2 \tag{3.15}$$



$$CH_3O_2 + HO_2 \longrightarrow CH_3O_2H + O_2 \tag{3.16}$$



$$CH_3O_2H \longrightarrow CH_3O + OH \tag{3.17}$$



$$CH_3O + O_2 \longrightarrow CH_2O + HO_2 \tag{3.18}$$

总反应为



$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O \tag{3.19}$$

需注意的是，羟基自由基作为催化剂启动 CH_4 氧化，并以 O_2 作为其副产物。其他挥发性有机物也通过这一途径被氧化生成甲醛（CH_2O，Atkinson 2000，Atkinson and Arey 2003）。

这些反应生成的 CH_2O 进一步氧化为一氧化碳，



$$CH_2O + OH + O_2 \longrightarrow CO + H_2O + HO_2 \tag{3.20}$$

然后，CO 进一步被 OH 氧化生成 CO_2，



$$CO + OH \longrightarrow H + CO_2 \tag{3.21}$$



$$H + O_2 \longrightarrow HO_2 \tag{3.22}$$



$$HO_2 + O_3 \longrightarrow OH + 2O_2 \tag{3.23}$$

总反应为



$$CO + O_3 \longrightarrow CO_2 + O_2 \tag{3.24}$$

因此，羟基自由基能清除大气中多种还原性含碳气体，最终将它们的碳原子氧化成 CO_2。

羟基自由基亦通过同相反应与 NO_2 和 SO_2 发生反应：



$$NO_2 + OH \longrightarrow NHO_3 \tag{3.25}$$



$$SO_2 + OH \longrightarrow SO_3 + HO_2 \tag{3.26}$$

后者反应进一步在雨滴中发生异相反应：



$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \tag{3.27}$$

这个反应将 SO_2 从大气中去除，形成酸雨。另外，根据 Chandler 等（1988）发现，SO_2 也会被过氧化氢氧化：



$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4 \tag{3.28}$$

羟基自由基与 NO_2 的反应很迅速，生成的硝酸与雨滴经异相反应得以从大气中去除（Munger et al. 1998）。羟基自由基与 SO_2 的反应速率较慢，使得 SO_2 作为污染物在大气中长距离迁移（Rodhe 1981）。另外，从厌氧土壤（第 7 章）和海洋表面（第 9 章）释放的硫化氢（H_2S）及二甲基硫醚[（CH_3）$_2$S]也会被羟基自由基和其他一些氧化剂氧化，

形成 H_2SO_4 沉降（Toon et al. 1987）。总之，羟基自由基能够将大气中痕量的含 N 和 S 气体转变为酸根阴离子（NO_3^-、SO_4^-）。

大气中绝大部分的 OH 为 CO 和 CH_4 所消耗。虽然在未污染大气中 CH_4 浓度要远高于 CO，但 OH 与 CO 的反应很快。正是由于 CO 与 OH 的快速反应使得 CO 的大气平均滞留时间很短（表 3.5）。CH_4 的平均滞留时间要长一些，因此它的分布更均一些（图 3.5）。针对目前大气中 CH_4 含量升高原因的一种解释是，人类活动释放的 CO 增多，消耗了原本用于氧化 CH_4 的羟基自由基（Khalil and Rasmussen 1985），但其他观测表明最近几年大气 OH 浓度下降很少，或者根本没有变化（Prinn et al. 1995，2005；Montzka et al. 2011b）。在格陵兰岛积雪中发现的甲醛沉降增加表明，大气中 CH_4 的氧化作用在增强[式（3.20），Staffelbach et al. 1991]。

在未污染大气中，所有这些反应都是消耗 OH 的。在“脏”大气中，存在一系列不同的反应，在氧化还原性气体的过程中获得 O_3 净产量，然后转化成 OH（Jenkin and Clemitshaw 2000，Sillman 1999）。当大气 NO 浓度超过 10 ppt 时，我们定义为“脏”大气（或者“污染大气”）（Jacob and Wofsy 1990），CO 氧化始于与 OH 的反应，见如下反应式（Crutzen and Zimmermann 1991）：



$$CO+OH \longrightarrow CO_2+H \qquad (3.29)$$



$$H+O_2 \longrightarrow HO_2 \qquad (3.30)$$



$$HO_2+NO \longrightarrow OH+NO_2 \qquad (3.31)$$



$$NO_2+h\nu \longrightarrow NO+O \qquad (3.32)$$



$$O+O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (3.33)$$

总反应为



$$CO+2O_2 \longrightarrow CO_2+O_3 \qquad (3.34)$$

同样，在 NO 高浓度大气中 CH_4 氧化也是通过一系列的反应，总反应为



$$CH_4+4O_2 \longrightarrow CH_2O+H_2O+2O_3 \qquad (3.35)$$

在这两组反应中，NO 都是充当了催化剂作用，使还原性气体被 O_2 氧化。

图 3.8 给出了干净和“脏”大气中 CO 氧化的两个相反途径。Crutzen（1988）指出，当大气中 NO 浓度较低时，氧化 1 个 CH_4 分子需要消耗 3.5 个 OH 分子和 1.7 个 O_3 分子；而在污染大气中，则会净产生 0.5 个 OH 分子和 3.7 个 O_3 分子（Wuebbles and Tamaresis 1993）。尽管这一反应首先在城市上空被发现，但污染大气中发生的这一反应可能在自然大气亦广泛存在。自然界 NO 的来源主要是土壤微生物（第 6 章）和森林火灾。地球大部分陆地表面大气 NO 浓度大于 10 ppt（Chameides et al. 1992，Levy et al. 1999）。在 NO 存在下，对植物源挥发性碳氢化合物与植物源和森林火灾释放 CO 的氧化作用是引起美国东南部农村（Jacob et al. 1993，Kleinman et al. 1994，Kang et al. 2003）和热带偏远地区（Crutzen et al. 1985，Zimmerman et al. 1988，Jacob and Wofsy 1990，Andreae et al. 1994a）大气 O_3 浓度异常高的重要原因（图 3.9）。在城市，尤其是工业源 NO_x 高的地区，对大气 O_3 浓度的有效控制要依赖于对挥发性碳氢化合物的调控（Chameides et al. 1988，Seindeld 1989）。在郊区，O_3 产生受 NO_X 限制，尤其是在植物生长季节，其挥发性有机物释放活跃（图 3.10；Aneja et al. 1996）。

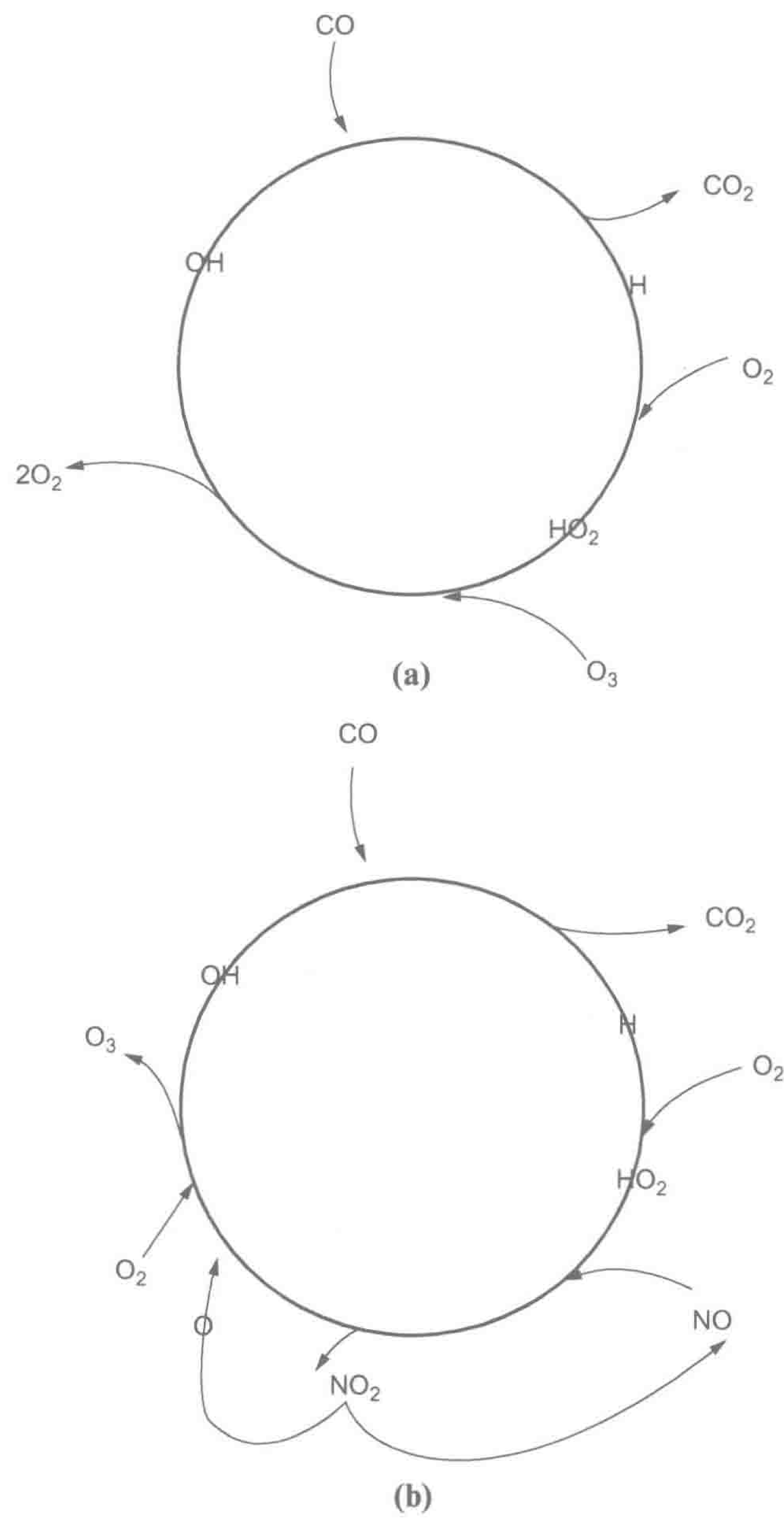


图 3.8 干净（a）和污染（b）大气条件下 CO 的氧化反应过程。

认知 OH 和其他氧化剂的大气浓度变化对预测痕量气体（如引起温室效应的 CH_4 等）的未来变化趋势是非常关键的。据相关模型预测，由于人为排放 NO 量增加导致大气 O_3 浓度升高，全球大部分地区大气变"脏"（Isaksen and Hov 1987，Hough and Derwent 1990，Thompson 1992，Prinn 2003）。事实上，19 世纪在欧洲测定的对流层 O_3 浓度要低于现在（Volz and Kley 1988，Marenco et al. 1994）。模型预测结果与间接观测结果也相吻合，尽管逐渐增加的还原性气体排放会消耗 OH，全球大气 OH 浓度在近几年仍非常稳定（Prinn et al. 1995，2005；Montzka et al. 2011b）。在过去 200 年间，格陵兰岛冰层

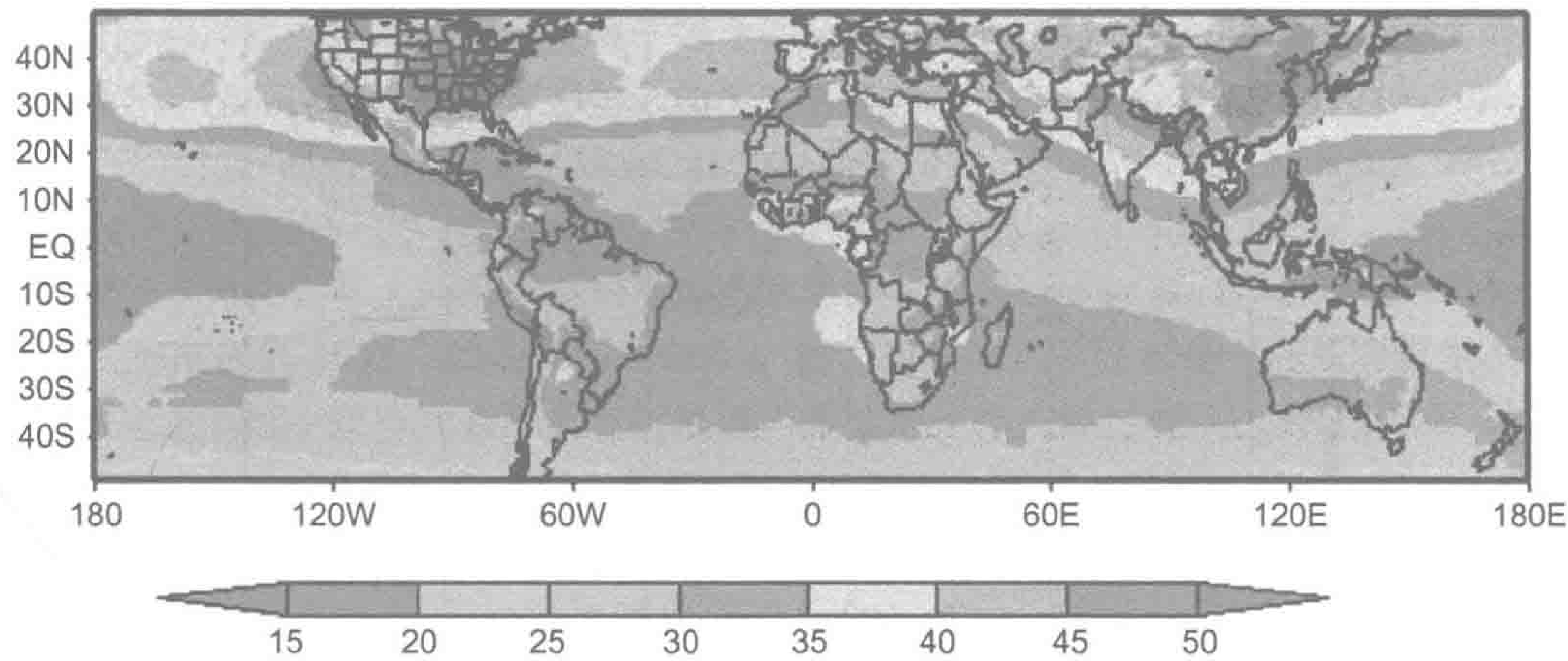


图 3.9 大气中臭氧的全球分布（1979~1991 年间夏季月份平均值）。美国东部和中国大气臭氧浓度很高。数据单位为 Dobson 单位。

来源：Fishman 等（2003）。欧洲地学联盟（European Geosciences Union）授权使用。

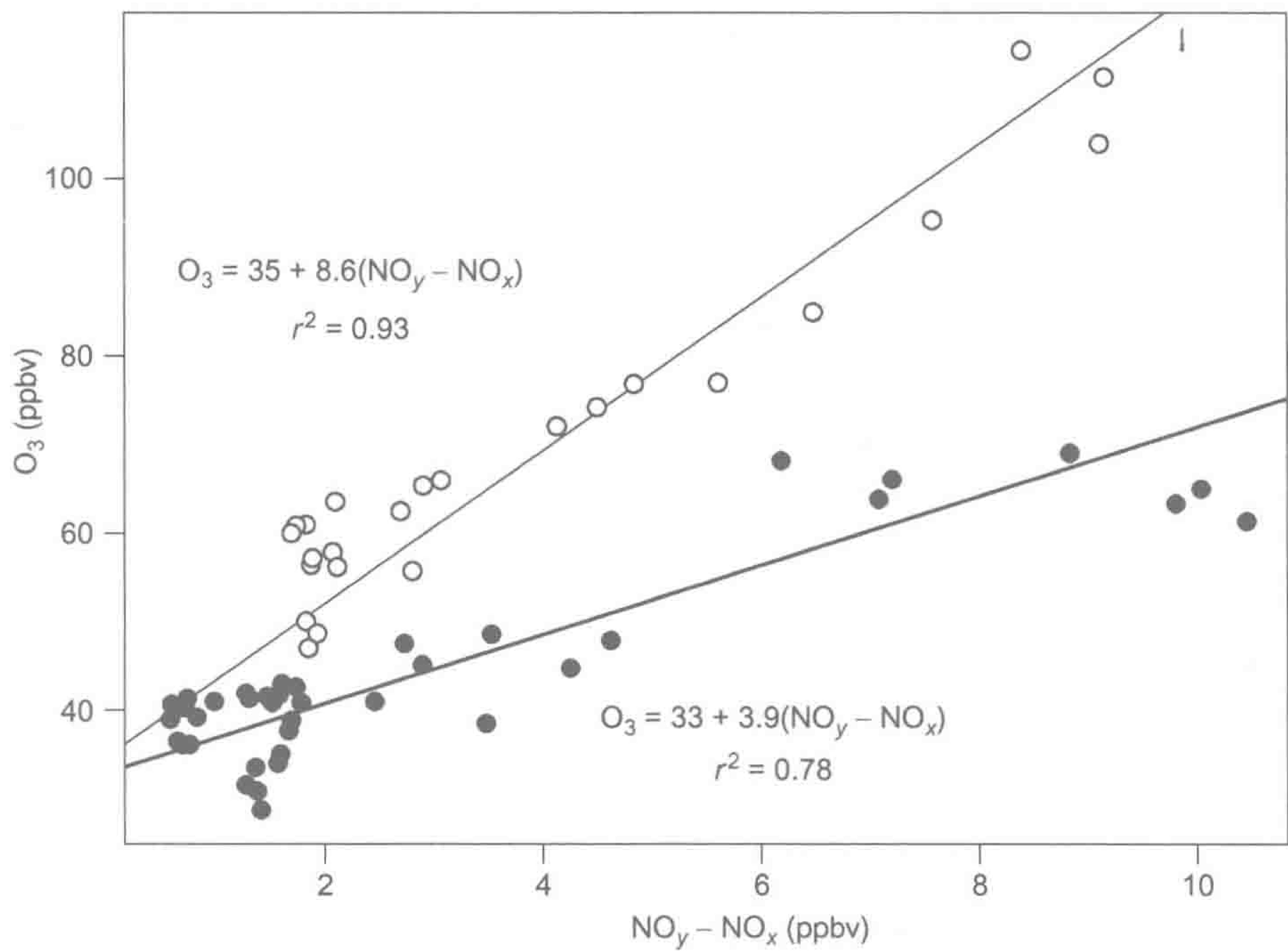


图 3.10 美国马萨诸塞州北部哈佛林地（Harward forest）周边大气臭氧浓度与 NO_y–NO_x 浓度差值间的线性关系。1990 年 5 月 6~12 日（黑点）和 1992 年 8 月 24~30 日（空白点）。

来源：Hirsch et al.（1996）

中由 OH 生成的 H_2O_2[式（3.10）和式（3.11）]沉降浓度呈现增加趋势，表明北半球人类活动提高了大气的氧化能力（图 3.11）。一些新近发表的研究结果表明其他途径也可以生成 OH（Li et al. 2008，Hofzumahaus et al. 2009），因此，OH 产生量不仅仅局限于光化学反应[式（3.7）~式（3.9）]。能够产生亚硝酸根（NO_2^-）的土壤微生物可能是大气中亚硝酸（HONO）和 OH 的来源（Su et al. 2011）。

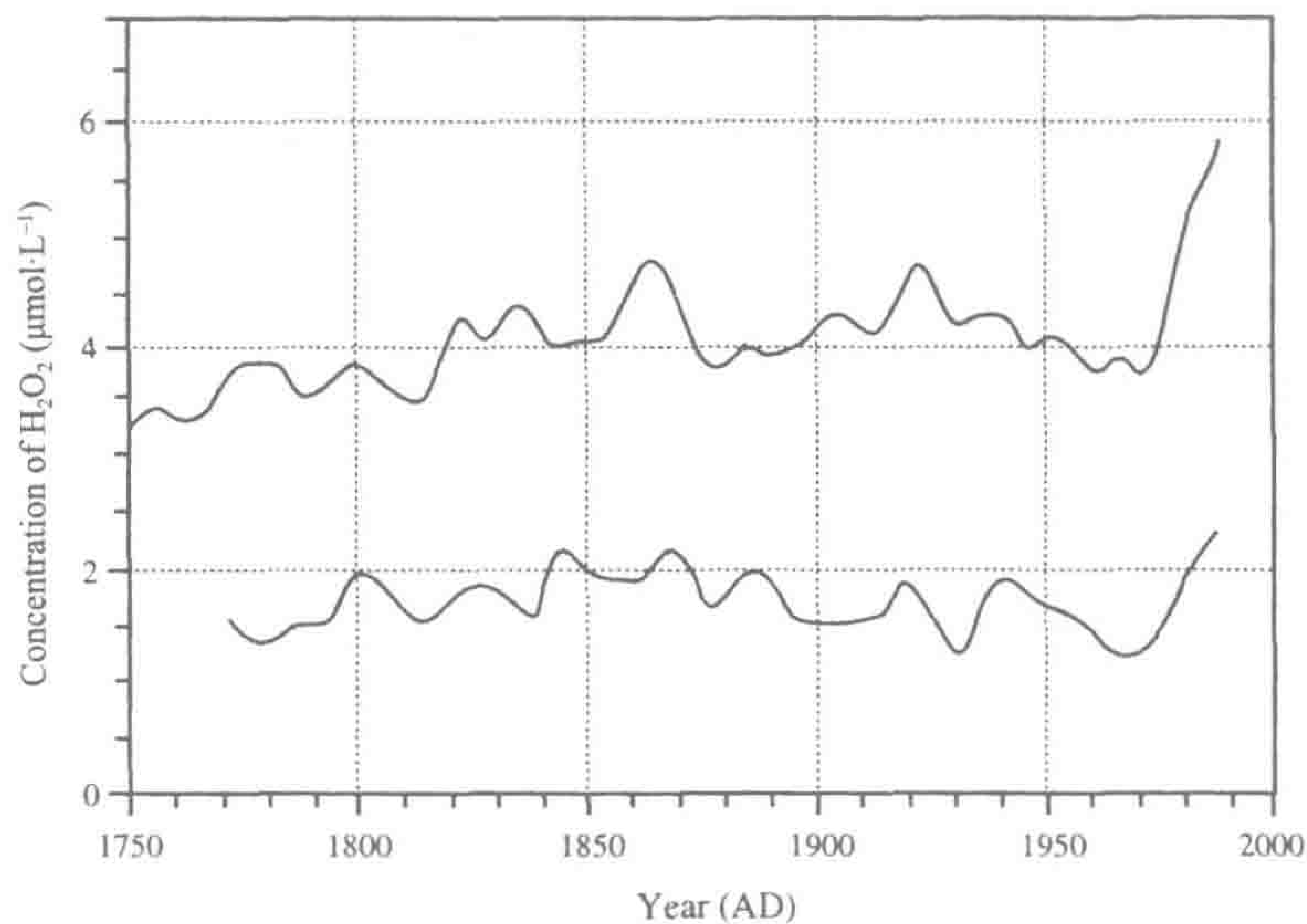


图 3.11 格陵兰岛两个冰芯中过氧化氢（H_2O_2）浓度的 200 年变化趋势。
来源：修改自 Sigg and Neftel（1991）

在大陆产生的一部分 O_3 会进行长距离的迁移（Jacob et al. 1993，Parrish et al. 1993，Cooper et al. 2010，Brown-Steiner and Hess 2011），使 O_3 及其副产物得以在距离释放源的一定范围内分布（图 3.9）。在一些农村地区，本地生成的和来自附近城市传输来的 O_3 抑制了农作物及树木的生长（Chameides et al. 1994）。有学者持相反意见，认为局地大气条件决定了全球大部分地区大气的氧化能力，而不是由污染区域扩散引起的全球变化决定的（Oltmans and Levy 1992，Ayers et al. 1992，Kang et al. 2003）。

3.5 大 气 沉 降

与地球生物化学相关的元素通过降雨、干沉降和直接气体吸收至地球表面。每一过程的重要性因不同地区和不同元素而不同（Gorham 1961）。

3.5.1 过程

在多数森林中，每年植物吸收和植被内部循环的营养元素很大一部分来自于大气（Miller et al. 1993b，Kenndey et al. 2002a，Availa et al. 1998）。在陆地生态系统中循环的 N 和 S 几乎全部来自于大气，岩石风化仅提供了很少的一部分（见图 4.5 和第 6 章）。

由于对形成“酸雨”的雨水可溶性组成的广泛关注，雨水的化学组成得到了众多的研究。雨水溶解组分常被分为两部分。雨除（rainout）组分来自成云过程的组成，如雨滴凝结核。冲刷（washout）组分来自于云层下，是雨滴在降落过程中从大气中捕获颗粒物及溶解性气体的过程（Brimblecombe and Dawson 1984，Shimshock and de Pena 1989）。两个部分的溶解成分代表了大气中气体和雨滴间异相反应的结果。

雨除和冲刷的相对贡献率取决于降雨的时间长短。冲刷的大气层越低，雨水溶解物含量越小。因此，降水中溶解态组分的浓度与降雨量（Gatz and Dingle 1971）和降雨体积成反比（Likens et al. 1984，Lesack and Melack 1991，Minoura and Iwasaka 1996），也与雨滴平均大小成反比（Georgii and Wötzel 1970，Bator and Collett 1997）。这一负相关关系解释了为什么雾水具有极高浓度的溶解组分（Weathers et al. 1986，Waldman et al. 1982，Clark et al. 1998，Elbert et al. 2000）。植物捕获雾水和雨水是一些高海拔生态系统及滨海生态系统中营养元素经大气沉降进入系统的一个关键过程（Lovett et al. 1982，Waldman et al. 1985，Ewing et al. 2009，Weathers et al. 2000）。

雨水相对清除效率通常用冲刷率来表示：

$$冲刷率=\frac{雨水离子浓度(mg/L)}{大气离子浓度(mg/m^3)} \tag{3.36}$$

这个比例的单位是 m^3/L，表示了每升雨水降落时所清洁的大气体积。冲刷率高值一般出现在离子来自于较大粒径气溶胶或者高溶解度气体组成的大气中。降雪的冲刷率一般低于降雨。

通过降雨的养分沉降通常称为湿沉降；干沉降是指无降水条件下，大气颗粒物通过重力作用沉降至地表（Hidy 1970，Wesely and Hicks 1999）。干旱区下风向的尘埃干沉降是非常惊人的，Liu 等（1981）报道在 1980 年 4 月 18 日沙尘暴时中国北京的降尘量达到 100 $g·m^{-2}·h^{-1}$。在冰河时期大量的风成土（黄土，loess）沉积来源于大面积半干旱区的风力侵蚀（Pye 1987，Simoson 1985，Muhs et al. 2001）。如今植物生长所需的各种营养元素均来自于这些沉积土壤矿物的化学风化（第 4 章）。

大部分地区干沉降中有很大一部分组分易溶于土壤水，可被植物快速吸收。尽管美国东南部地区降雨丰富，但 Swank 和 Henderson（1976）报道大气总 Ca、Na、K 和 Mg 沉降量的 19%~64%和总 P 沉降量的 89%通过干沉降途径。在岩石风化 P 释放水平很低的地区，大气 P 干沉降被认为对植物生长具有非常重要的作用（Newman 1995，Chadwick et al. 1999，Okin et al. 2004）。干沉降占美国新罕布什尔州 S 沉降的 30%~60%（Likens et al. 1990，Tanaka and Turekian 1995）。同样，哈佛森林（马萨诸塞州）大气输入 N 量的 34%来自于干沉降（Munger et al. 1998）。大气沉降的有机氮由土壤微生物降解后为植物生长提供了额外养分（Neff et al. 2002a，Mace et al. 2003，Zhang et al. 2012b）。

干沉降通常用降雨可自动关闭的收集器进行测定。当收集器打开时，捕获垂直沉降的大气颗粒物，即所谓的“沉积”过程（sedimentation）。在自然生态系统中，干沉降也可由植被表面捕获颗粒物来表征。当植物捕获气流中水平移动的颗粒物时，这一过程被称为“碰撞”（impaction）（Hidy 1970）。碰撞过程是捕获来自海洋海盐气溶胶的一个非常重要的过程（Art et al. 1974，Potts 1978）。

除了光合作用吸收 CO_2 外，植物也会直接吸收大气中含 N 和 S 的气体（Hosker and Lindberg 1982，Lindberg et al. 1986，Sparks et al. 2003，Turnipseed et al. 2006）。在高湿度地区，由于植物气孔长时间开放，O_3、SO_2 和 NO_2 等污染物被植物直接吸收是一个十分重要的过程（McLaughlin and Taylor 1981，Rondon and Granat 1994）。Lovett 和 Lindberg

（1986，1993）发现，在田纳西州落叶林区，植物直接吸收 HNO_3 蒸气占年 N 干沉降（4.8 $kg·hm^{-2}$）总量的 75%，而年 N 干沉降量接近该地区年大气 N 总沉降量的一半。植被可能是大气 NH_3 的源或汇，这取决于周边环境大气 NH_3 浓度（Langford and Fehsenfeld 1992，Sutton et al. 1993，Pryor et al. 2001）。植物也能去除大气中挥发性有机物质（Simonich and Hites 1994）。

陆地植物捕获干颗粒物和气体的总量是很难被测定的。在森林中收集的雨水包含了已沉降在植物表面的物质和植物自身释放的大量元素（Parker 1983，第 6 章）。人工模拟收集器（替代表面）常被用来估算植被的捕获量（White and Turner 1970，Vandenberg and Knoerr 1985，Lindberg and Lovett 1985）。在已知面积表面捕获的大气颗粒物与其大气浓度相比，可计算出沉降速率（Sehmel 1980）：

$$\text{沉降速率} = \frac{\text{干沉降通量}(\text{mg/cm}^2\text{/s})}{\text{大气浓度}(\text{mg/cm}^3)} \tag{3.37}$$

将沉降速率（单位为 $cm·s^{-1}$）乘以植被面积（cm^2）和大气颗粒物浓度，可以估算在某一生态系统的总沉降量。比如，Lovett 和 Lindberg（1986）根据沉降速率（2.0 $cm·s^{-1}$）、叶面面积指数（5.8 $m^2·m^{-2}$）及硝酸蒸气浓度 0.82 $\mu g\ N·m^{-3}$，估算某森林 N 沉降量为 3.0 $kg·hm^{-2}·yr^{-1}$。但是，至今仍不很确定的是，以人工模拟自然表面（如树皮）来计算沉降速率是否可行，毕竟精确测量植被表面面积是非常困难的（Whittaker and Woodwell 1968）。可以确定的是，对干沉降的研究有待进一步加强（Lovett 1994，Petroff et al. 2008）。

海洋表面大气沉降通常是通过在偏远海岛上收集干、湿沉降进行估算的（Duce et al. 1991）。海洋表面也会与大气进行气体交换（Liss and Slater 1974）。海洋一般是大气 CO_2（Sabine et al. 2004）和 SO_2 的汇（Beilke and Lamb 1974）、NH_3 的源（Quinn et al. 1987，1988）。

3.5.2 区域特征与变化趋势

美国区域降水化学性质反映了不同组分来源的相对重要性和不同地区的沉降过程（Munger and Eisenreich 1983）。沿海区域以海洋大气输入为主，包括大量海盐气溶胶组分 Na、Mg、Cl 和 SO_4（Junge and Werby 1958，Hedin et al. 1995）。干旱和半干旱区域降水中含有高浓度的土壤组分（如 Ca）（图 3.12，Young et al. 1988，Sequeira 1993，Gillette et al. 1992）。污染地区的下风向区域降水 pH 非常低，含有高浓度 SO_4^{2-} 和 NO_3^-（Schwartz 1989，Ollinger et al. 1993）。

降水中各种离子组分比例可被用于源解析。除个例外，降水中几乎所有的 Na 都来自海洋。当降水中 Mg 与 Na 的比例为 0.12 时（海水比例，参见表 9.1），我们可以推断 Mg 也来自海洋源。然而，美国东南部 Mg/Na 比值为 0.29~0.76（Swank and Henderson 1976）。这里 Mg 较 Na 含量相对增加的可能原因是，在该区域发生降水的气流穿越了美国大陆，携带了土壤尘埃和其他来源的 Mg。Schlesinger 等（1982b）应用这一方法推断美国加州沿海地区降水中的 Ca 和 SO_4 并非海洋源（图 3.13）。

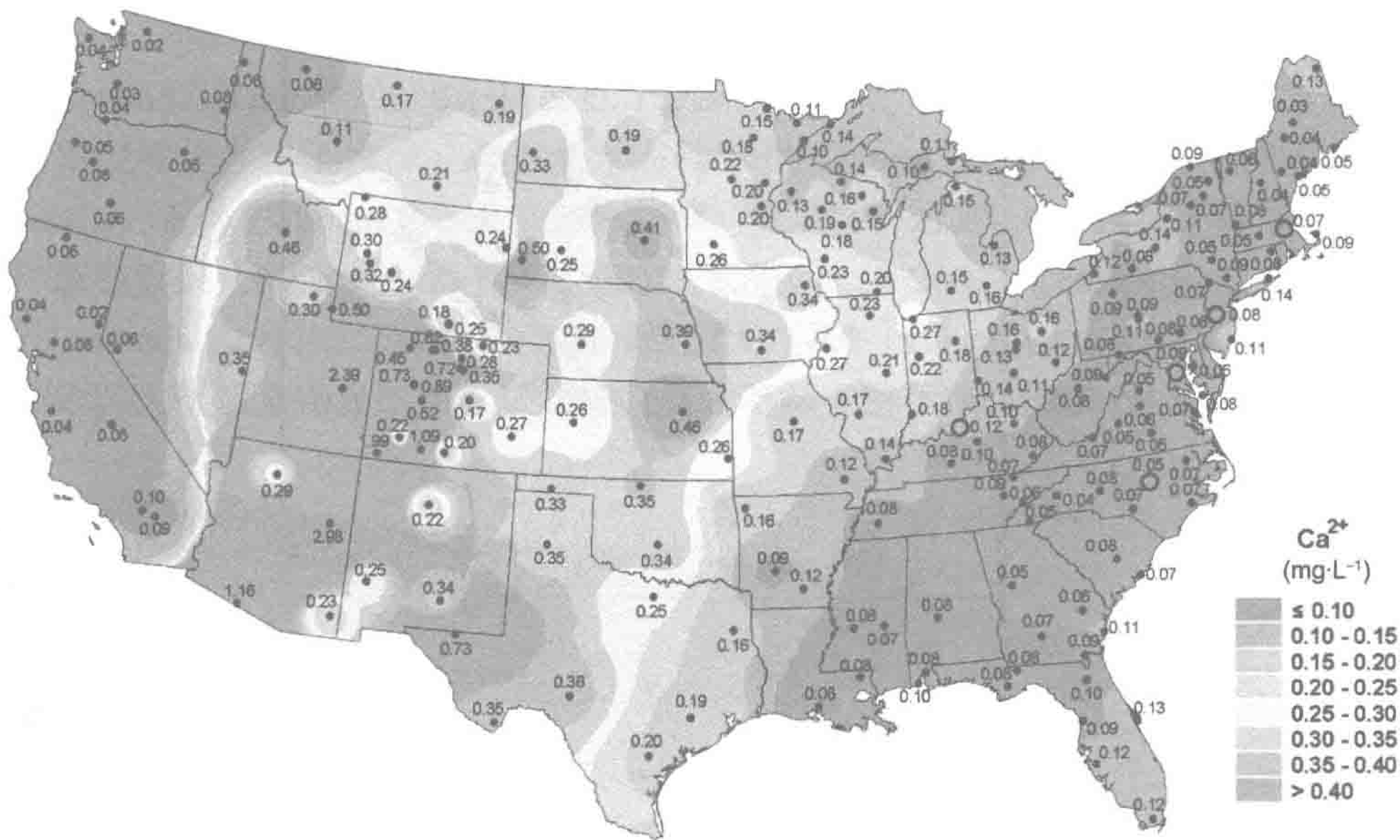


图 3.12　美国 2009 年湿沉降钙（Ca^{2+}）平均浓度。
来源：美国大气沉降项目/国家趋势网络（2009），http：//nadp.sws.uiuc.edu.

铁（Fe）和铝（Al）主要来源于土壤，土壤中不同离子与这两个元素的比例可以预测以土壤尘埃为主要来源的降水离子浓度（Lawson and Winchester 1979，Warneck 2000）。美国夏威夷高浓度 Al 干沉降被溯源来自中国中部平原的春季沙尘暴（Parrington et al. 1983）。美国大平原地区 20 世纪 30 年代发生的沙尘暴，其沙尘土壤矿物学特性与格陵兰岛冰层降尘一致（Donarummo et al. 2003）。源于土壤和植被的风传（windborne）颗粒物对微量金属的大气全球传输具有重要贡献（Nriagu 1989）。

在污染区下风向区域，SO_2 氧化并溶于雨水生成 H_2SO_4，使其 H^+和 SO_4^{2-}显著相关[式（3.26）和式（3.27），Cogbill and Likens 1974，Irwin and Williams 1988]。硝酸根（NO_3^-）也是降水强酸组分（HNO_3）。这些组分使雨水 pH 低于 5.6，即大气 CO_2 溶解平衡后的雨水 pH（Galloway et al. 1976）。相反，氨（NH_3）是雨水碱性的净来源，溶于水产生 OH^-：



$$NH_3+H_2O \longrightarrow NH_4^+ +OH^- \tag{3.38}$$

雨水的 pH 取决于未被 NH_4^+和 Ca^+平衡掉的强酸根阴离子，即（Gorham et al. 1984）

$$H^+ = \left[NO_3^- + 2SO_4^{2-}\right] - \left[NH_4^+ + 2Ca^{2+}\right] \tag{3.39}$$

在印度坎普尔，湿季雨水主要由 NH_3 中和酸性，而干季则由大气土壤尘埃的 Ca 中和雨水酸度（Shukla and Sharma 2010）。

全球约 40%的大气酸度由 NH_3 中和（第 13 章），在较少工业污染的南半球这一比例更高（Savoie et al. 1993）。美国东部降雨酸度通常直接与 SO_4^{2-}浓度相关，受上风区 SO_2 排放影响（Likens et al. 2005）。NO_x 排放与雨水 NO_3^-含量也存在相似关系（Butler et al. 2003，2005）。在美国西部地区，因为雨水常与含 $CaCO_3$ 土壤气溶胶反应，其酸度与形成酸度阴离子之间的关系不明确（Epstein and Oppenheimer 1986，Oppenheimer et al. 1985，Young et al. 1988，Reheis and Kihl 1995）。

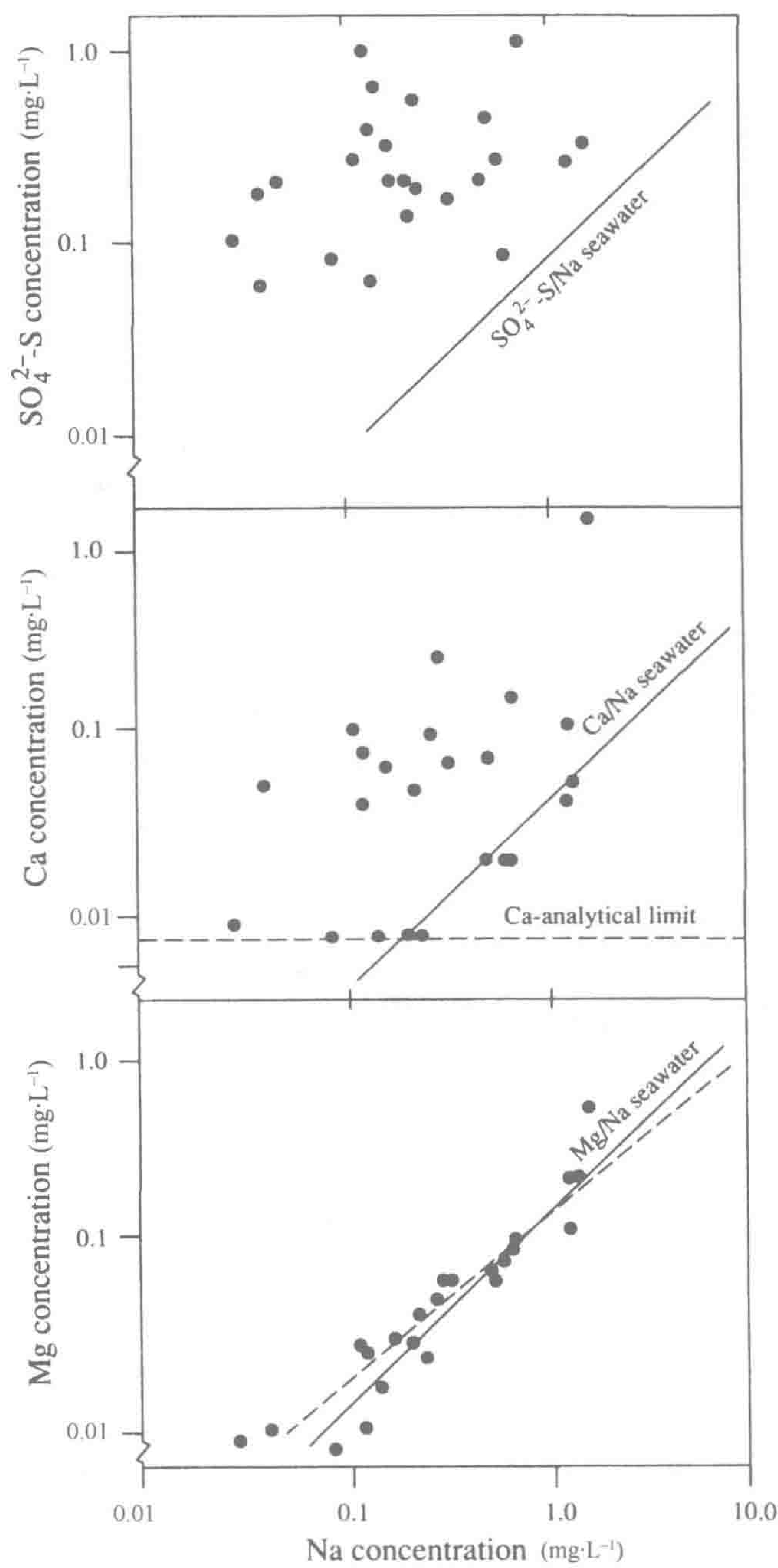


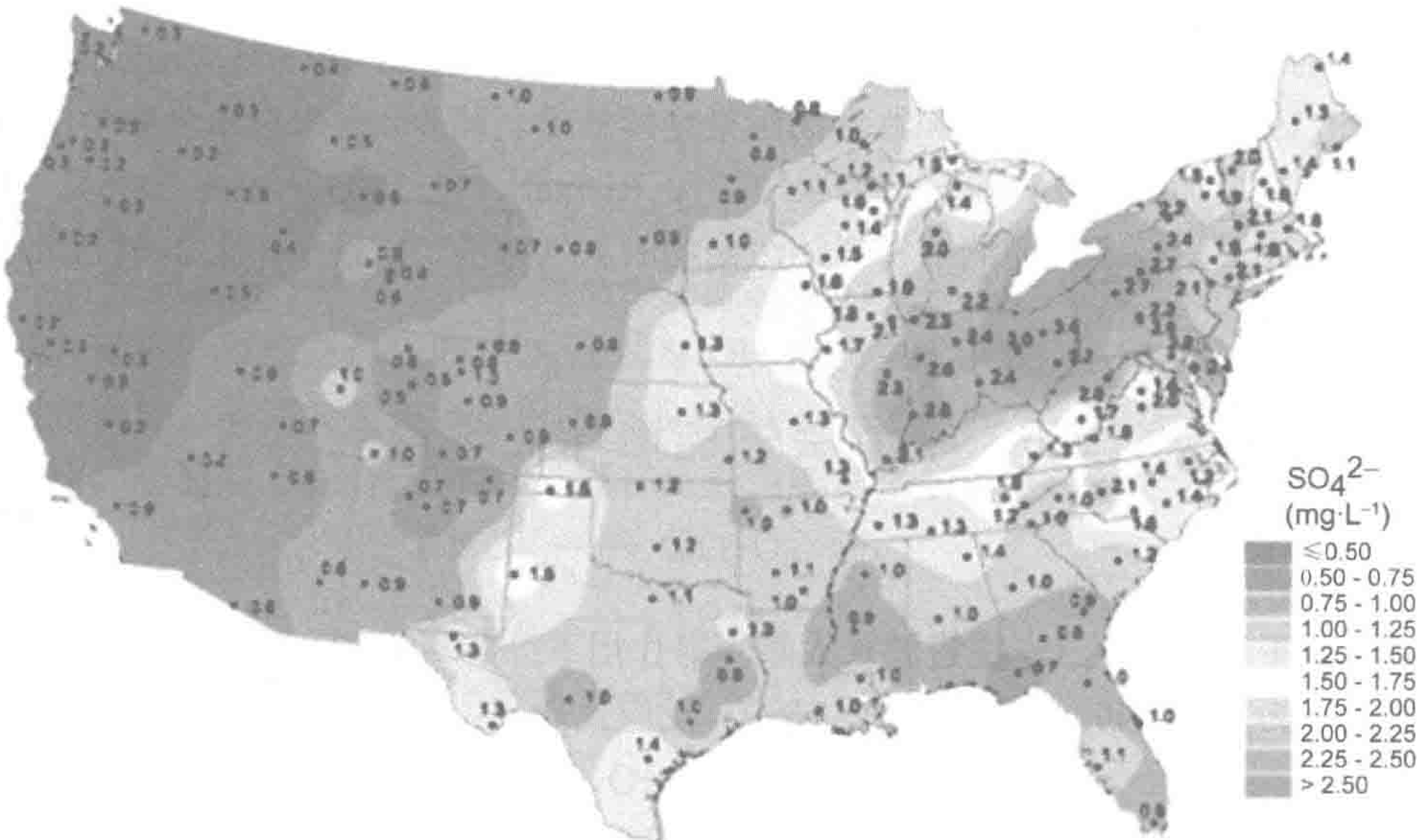
图 3.13　美国加利福尼亚州圣塔芭芭拉（Santa Barbara）附近地区湿沉降中 SO_4^{2-}、Ca 和 Mg 含量与 Na 含量之间的相互关系（数据经对数转换）（Schlesinger et al. 1982b）。图中实线为海水中 SO_4^{2-}、Ca 和 Mg 离子与 Na 离子的比例。湿沉降中 SO_4^{2-}和 Ca 含量较海水富集，而其 Mg 与 Na 对数线性关系（虚线）与海水没有显著差异。

图中文字：Ca-analytical limit：钙分析下限；Concentration：浓度；Seawater：海水。

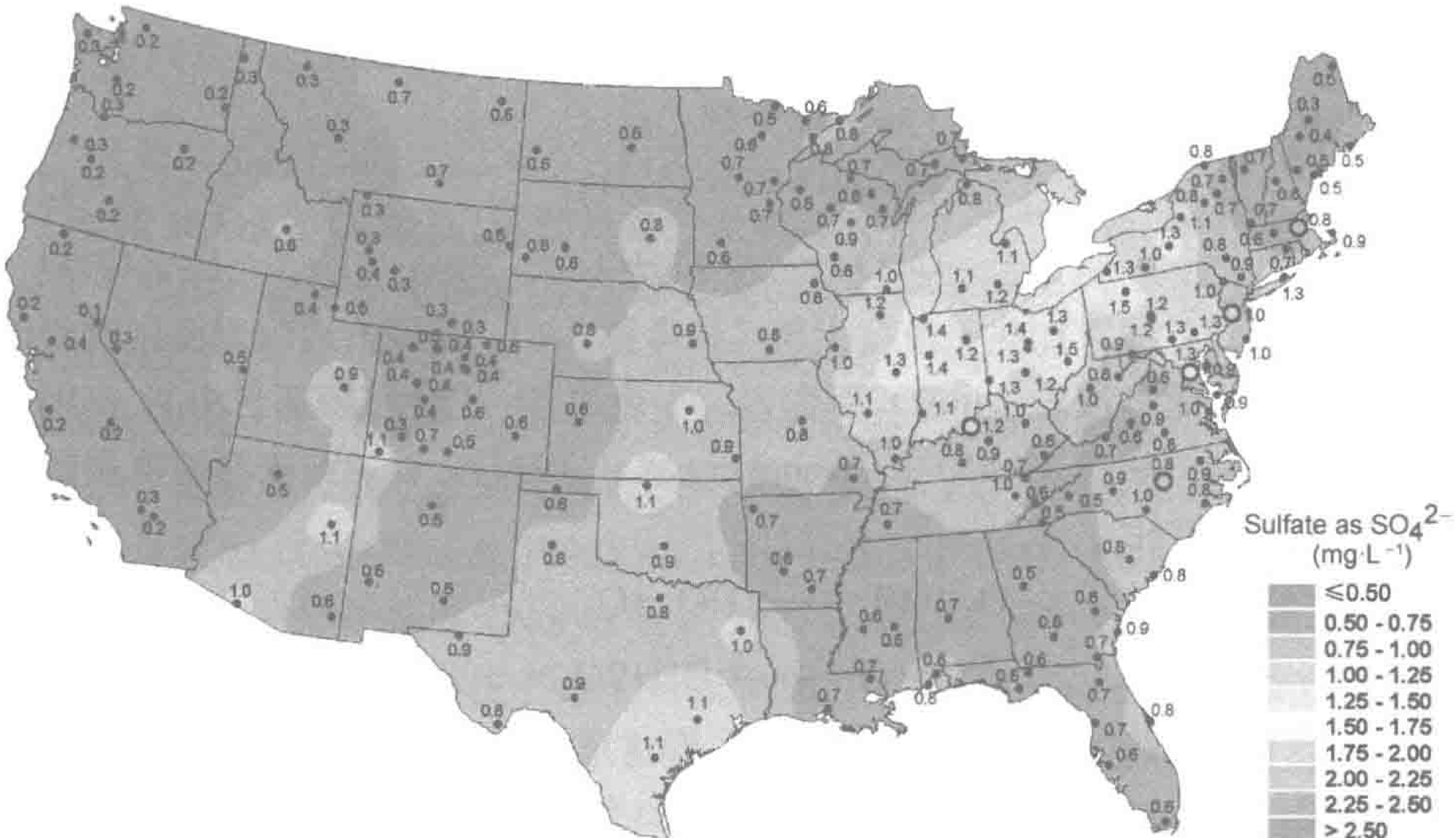
在过去的 100 年间，格陵兰岛和中国西藏积雪中 NO_3^-及 SO_4^{2-}浓度的增加反映了北半球工业活动改变了人为源污染物的丰度（Mayewski et al. 1986，1990，Thompson et al. 2000）。南极冰层记录表明这些离子在南半球的沉降无明显变化（Langway et al. 1994）。

同样，北半球湖泊表层沉积物含有更高的多种微量金属元素浓度，疑是来自工业源（Galloway and Likens 1979，Swain et al. 1992）。

长期沉降化学记录很少，但在新罕布什尔州（New Hampshire）中部和田纳西州（Tennessee）东部 Hubbard Brook 生态系统的研究表明，近期 SO_4^{2-}浓度下降趋势反映了控制排放的效果（Likens et al. 1984，2002；Kelly et al. 2002；Zbieranowski and Aherne 2011；Lutz et al. 2012b）。1990 年实施《清洁大气法》（Clean Air Act）后，美国和加拿大东部地区大气质量明显改善，降雨酸度显著下降（图 3.14；Hedin et al. 1987）。同样，



(a) 1994



(b) 2009

图 3.14　美国湿沉降 SO_4^{2-}浓度（$mg·L^{-1}$）的空间分布特征。比较 1994 年（a）和 2009 年（b）表明，1990 年《清洁大气法》（*Clean Air Act*）实施后，SO_2 排放和 SO_4^{2-}沉降的减少效果。

来源：美国国家大气沉降项目/全国趋势网络（2009），http：//nadp.sws.uiuc.edu.

可能由于近几年来上风向地区对污染排放的控制，法国阿尔卑斯山脉和格陵兰岛冰川表层 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度降低（Preunkert et al. 2001，2004；Fischer et al. 1998）。

虽然污染物排放量减少，但长期记录表明在众多自然生态系统正接受着较人类活动大量排放前更多的 N、S 等与生物地球化学紧密相关元素。污染物排放已导致全球含 S 气体年排放量翻倍（第 13 章）。高 N 沉降可能会促进森林植被的生长，但是伴随着土壤酸化，将导致 P、Mg 和其他植物营养元素的相对匮乏（第 4 和第 6 章）。大气 N 沉降对湖泊（Bergström and Jansson 2006）、河口（Nixon et al. 1961，Latimer and Charpentier 2010）和近海水体（Paerl et al. 1999）的 N 负荷及富营养化具有重要贡献。北美东部排放的 20%~40%的 S 和 N 氧化物被北大西洋西部水体所接纳（Galloway and Whelpdale 1987，Liang et al. 1998）。尽管北美洲和欧洲的污染物排放量已减少，但来自印度和中国的污染物排放量仍呈增加趋势（Lelieveld et al. 2001，Richter et al. 2005，Stern 2006）。目前，我们可以通过卫星技术来监测多种气体污染物的大气浓度（Richter et al. 2005，Clarisse et al. 2009，Martin 2008）。

3.6 平流层生物地球化学反应

3.6.1 臭氧

臭氧是平流层大气 O_2 在短波长太阳辐射作用下分解氧原子而生成的。这个反应主要吸收波长为 180~240 nm 的紫外线（$h\nu$），反应式如下：



$$O_2+h\nu \longrightarrow O+O \quad (3.40)$$



$$O+O_2 \longrightarrow O_3 \quad (3.41)$$

一部分平流层 O_3 经大气混合作用而向下进入对流层，对流层由于紫外线辐射较弱，其生成的 O_3 十分有限的（参考表 3.6）。平流层剩余的 O_3 大多数通过一系列反应被消耗。

波长 200~320 nm 的紫外线（$h\nu$）能分解 O_3：



$$O_3+h\nu \longrightarrow O_2+O \quad (3.42)$$



$$O+O_2 \longrightarrow O_2+O_2 \quad (3.43)$$

吸收该波长紫外线可加热平流层大气（参考图 3.1），并保护地球表面生物组织不被太阳辐射谱中这一紫外波段（uvB）所伤害。平流层 O_3 也会与羟基自由基（OH）反应而被消耗[式（3.44）和式（3.45）]（Wennberg et al. 1994），以及与来自对流层的氧化亚氮（N_2O）反应而消耗。



$$O_3+OH \longrightarrow HO_2+O_2 \quad (3.44)$$



$$HO_2+O_3 \longrightarrow OH+2O_2 \quad (3.45)$$

在对流层 N_2O 可以通过很多途径生成（第 6 章和第 12 章），但是 N_2O 在底层大气是惰性的。唯一的 N_2O 汇是平流层的光解作用。到达平流层 80%的 N_2O 被以下反应所消耗并生成 N_2（Warneck 2000），



$$N_2O \longrightarrow N_2+O(^1D) \quad (3.46)$$

而剩余的 20%N_2O 与式（3.46）生成的 O（^1D）发生反应，即



$$N_2O+O(^1D) \longrightarrow N_2+O_2 \quad (3.47)$$

还有一小部分反应生成 NO：



$$N_2O+O(^1D) \longrightarrow 2NO \quad (3.48)$$

式（3.48）中生成的 NO 通过一系列反应消耗 O_3：



$$NO+O_3 \longrightarrow NO_2+O_2 \quad (3.49)$$



$$O_3 \longrightarrow O+O_2 \quad (3.50)$$



$$NO_2+O \longrightarrow NO+O_2 \quad (3.51)$$

其总反应为



$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 \quad (3.52)$$

需注意的是，NO 在对流层的平均滞留时间非常短，不可能有大量 NO 进入平流层消耗 O_3。平流层几乎所有的 NO 都是由平流层 N_2O 生成的，仅仅一小部分来自于高空飞行器。最终，平流层产生的 NO_2 通过与 OH 反应生成硝酸[式（3.25）]，经大气交换下降到对流层，与雨滴发生异相反应而被去除①。

最后，平流层 O_3 能被氯破坏，氯在反应中起催化剂作用：



$$Cl+O_3 \longrightarrow ClO+O_2 \quad (3.53)$$



$$O_3+h\nu \longrightarrow O+O_2 \quad (3.54)$$



$$ClO+O \longrightarrow Cl+O_2 \quad (3.55)$$

总反应为



$$2O_3+h\nu \longrightarrow 3O_2 \quad (3.56)$$

虽然 Cl 在这些反应里循环产生并破坏大量的 O_3 分子，但最后 Cl 转化为 HCl 经向下大气混合作用进入对流层，与雨滴发生异相反应而被去除（Rowland 1989，Solomon 1990）。

生成［式（3.40）和式（3.41）］与各种途径消耗间的平衡维持着平流层 O_3 浓度的稳定，在海拔 30 km 处 O_3 最高，达到每立方米大体含有 7×10^{18} 个 O_3 分子（Warneck 2000）。尽管赤道大气中光化学作用产生的 O_3 量最大，但极地大气的 O_3 层密度最厚。

自 20 世纪 80 年代中期以来，野外监测发现南极（Farman et al. 1985；图 3.15）和全球（Herman 2010）大气层中 O_3 密度呈显著降低趋势。下降速率达到 0.3%/yr，这一超过我们预料的下降速率反映了全球生物地球化学的变化。O_3 层的破坏导致到达地球表面的紫外线辐射量增加（Correll et al. 1992，Kerr and McElroy 1993，McKenzie et al. 1999），提高人患皮肤癌和白内障的概率（Norval et al. 2007）。地球表面更多的 uvB 辐射也会降低南极附近南大洋上层水体的海洋生产力（Smith et al. 1992b，Arrigo et al. 2003）。紫外线同样会对陆地植物造成损伤（Caldwell and Flint 1994，Day and Neale 2002）。过去稳定的大气 O_3 浓度是由自然光化学反应的 O_3 生成和消耗平衡所维持的，我们现在关注的是人类活动怎样破坏了这种平衡（Cicerone 1987，McElroy and Salawitch 1989，Rowland 1989）。

① 大气化学家将这一反应称为“反硝化作用”。不要把厌氧土壤和沉积物中由微生物参与的、将 NO_3^- 还原为 N_2 的“反硝化作用”相混淆（第 7 章）。

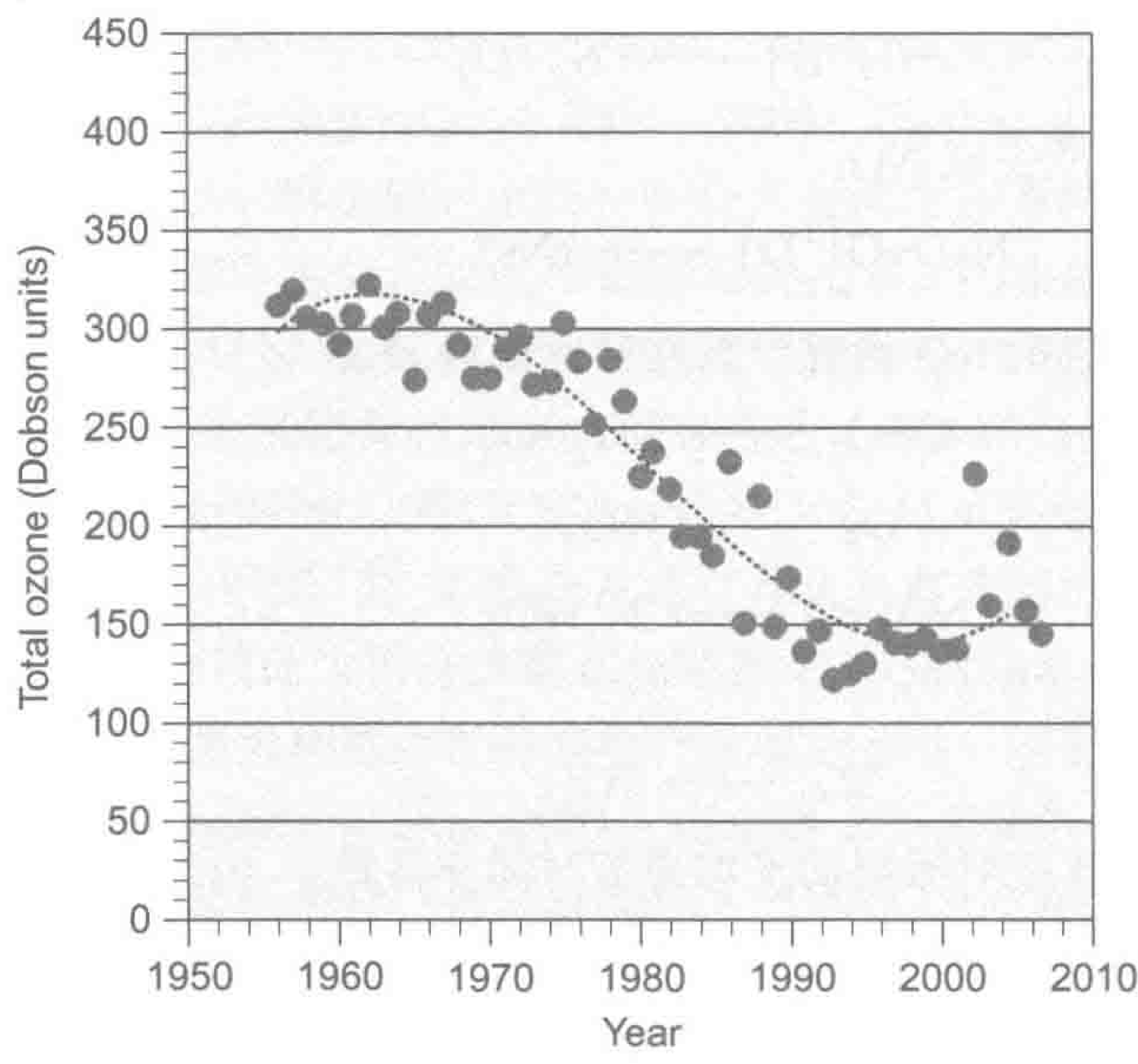


图 3.15 南极上空臭氧（O_3）浓度下降趋势，但 1989 年《蒙特利尔议定书》实施后有所恢复。臭氧的浓度单位定义为单位面积的气体柱内所含有的臭氧分子数，单位为 Dobson，每个 Dobson 相当于每平方厘米地表面积上空臭氧分子数为 2.69×10^{16} 个。

来源：Kump et al.（2010），授权使用。

图中文字：Total ozone：总臭氧量。

含氯氟烃被作为气溶胶喷雾剂、冷冻剂和溶剂，没有自然来源（Prather 1985）。这类化合物在对流层是化学惰性的，最后经大气混合作用进入平流层，被光化学反应分解生成活性氯（Molina and Rowland 1974，Rowland 1989，1991）：



$$CCl_2F_2 \longrightarrow Cl+CClF_2 \quad (3.57)$$

活性氯通过反应[式（3.53）和式（3.55）]消耗 O_3。这些反应在冰颗粒存在时会大幅度加强，这是南极上空春季第一次发现 O_3 层空洞的主要原因（Farman et al. 1985，Solomon et al. 1986）。在干燥大气中，ClO 与 NO_2 反应生成 $ClONO_2$，将这两种消耗 O_3 的气体从大气中去除。但在冰云存在时，$ClONO_2$ 分解：



$$ClONO_2+HCl \longrightarrow Cl_2+HNO_3 \quad (3.58)$$



$$Cl_2+h\nu \longrightarrow 2Cl \quad (3.59)$$

生成活性氯消耗 O_3（Molina et al. 1987，Solomon 1990）。在过去 40 多年，活性氯增加的量与平流层中 O_3 的损失量是大致相当的（Solomon 1990）。

相对于氯的自然来源来说，含氯氟烃对全球大气氯的贡献非常重要（图 3.16）。海盐气溶胶是对流层大气氯的最大自然来源，但由于其很短的平均滞留时间，对平流层大气氯的贡献可以忽略。目前没有足够的证据表明过去几十年中海盐气溶胶量增加。同样，工业排放的 HCl 也被降雨很快地从对流层中去除。强烈火山喷发能直接将气体射入平流层，增加平流层 Cl 含量（Johnston 1980，Mankin and Coffey 1984）。然而，大多数情况下，仅有很少的 Cl 能够到达平流层，因为很多过程可以在火山烟流上升时将 HCl 去除（Tabazadeh and Turco 1993，Textor et al. 2003）。皮纳图博火山（Mount Pinatubo）爆发时释放了 4.5×10^{12} g HCl，但平流层 Cl 浓度上升不到 1%（Mankin et al. 1992）。

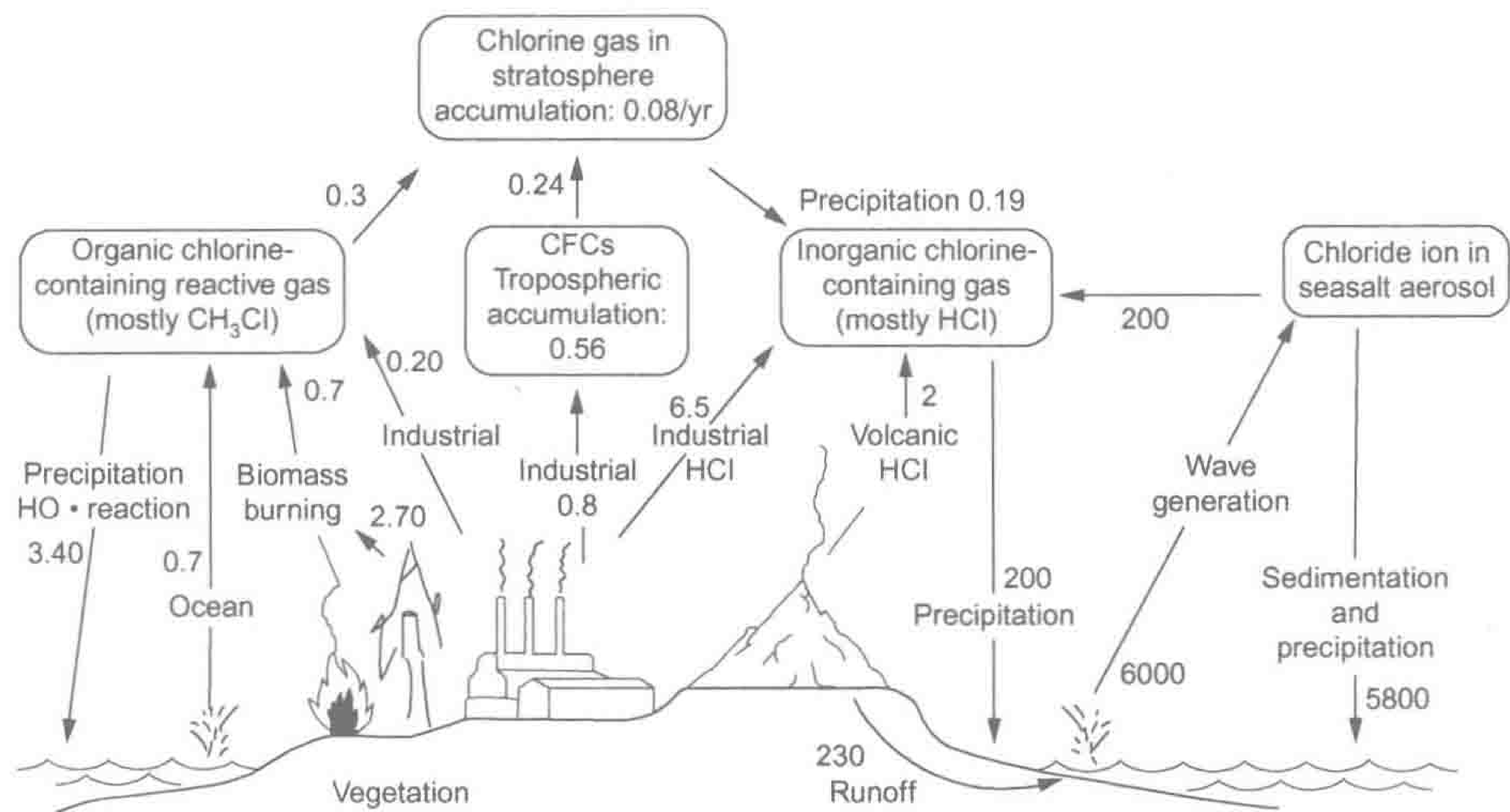


图 3.16 对流层和平流层大气 Cl 的全球收支平衡。数据单位都为 10^{12} g Cl·yr^{-1}。

来源：修改自 Möller（1990）、Graedel 和 Crutzen（1993）、Graedel 和 Keene（1995）、McCulloch et al.（1999）及表 3.7。

图中文字：Organic chlorine-containing reactive gas：含氯有机活性气体；Precipitation：沉降；HO • reaction：羟基自由基反应；Biomass burning：生物质燃烧；Industrial：工业的；Tropospheric accumulation：对流层累积量；Chlorine gas in stratosphere accumulation：含氯气体在平流层累积量；Inorganic chlorine-containing gas：无机含氯气体；Volcanic HCl：火山释放的氯化氢；Chlorine ion in seasalt aerosol：海盐气溶胶中氯离子；Wave generation：光照生成；Sedimentation：沉积；Ocean：海洋；Vegetation：植被；Runoff：径流。

平流层 Cl 的一个重要自然来源是海洋表面、滨海盐沼和陆地植物、凋落物分解（Keppler et al. 2000，Hamilton et al. 2003），以及森林火灾所释放的甲基氯（表 3.7）。过去一个世纪南极冰层 CH_3Cl 含量的升高（Butler et al. 1999，Saltzman et al. 2009）或南北半球大气 CH_3Cl 浓度的显著差异（Beyersdorf et al. 2010）都没有表明存在很强的工业排放源。目前，CH_3Cl 处在一个不平衡的状态，源略高于汇。但是，CH_3Cl 的大气平均滞留时间约为 1.3 年，故仅有一小部分随大气混合作用进入平流层。

表 3.7 大气中 CH_3Cl 和 CH_3Br 的收支平衡（Tg/yr）

	CH_3Cl	CH_3Br	文献
源			
海洋表面	0.65~0.76	0.1	Thompson et al. 2002，Yoshida et al. 2006，Anbar et al. 1996
海岸带植被	0.05~0.17	0.0014~0.014	Rhew et al. 2000，Hu et al. 2010，Manley et al. 2006
热带森林	0.91~1.5		Yokouchi et al. 2002a，Saito et al. 2008，Blei et al. 2010
其他植被	1.4		Yoshida et al. 2006
生物质燃烧	0.55~0.90	0.029	Andreae and Merlet 2001，Yoshida et al. 2006，Thompson et al. 2002
工业利用	0.11~0.16	0.05	MaCulloch et al. 1999，Thompson et al. 2002
最大总排放量	4.28	0.19	
汇			
海洋吸收		0.12	Anbar et al. 1996
土壤吸收	0.25	0.022~0.042	Shorter et al. 1995，Serca et al. 1998
与羟基自由基反应	3.37	0.09	Thompson et al. 2002
迁移至平流层	0.28	0.006	Thompson et al. 2002
最大总汇量	3.9	0.24	

在全球 Cl 收支平衡中，在对流层大气中呈惰性的非常少量工业源含氯氟烃类化合物却是平流层 Cl 的主要来源（图 3.16；Russell et al. 1996）。平流层含氯氟烃类浓度的增加导致 O_3 层破坏（Rowland 1989，Butler et al. 1999）。幸运的是，随着 1989 年《蒙特利尔议定书》的实施，在全球范围内限制含氯氟烃的使用，已经有证据表明这些化合物在大气中浓度增长率已开始下降（Elkins et al. 1993，Montzka et al. 1996，Solomon et al. 2006），O_3 层空洞将逐渐修复（图 3.15；Yang et al. 2008，Newman et al. 2006）。事实上，人类活动对平流层 O_3 的持续影响可能 来自于我们持续贡献的地球大气 N_2O 浓度上升（Ravishankara et al. 2009；第 12 章）。

相似的反应也可能发生在含溴化合物上；实际上，含 Br 化合物对平流层 O_3 的破坏能力要强于 Cl（Wennberg et al. 1994）。工业源甲基溴（CH_3Br）作为农业生产的熏蒸剂（Yagi et al. 1995）。CH_3Br 同样可释放自海洋表面、沿海植被和生物质燃烧（表 3.7）。CH_3Br 的汇主要是被海洋和土壤吸收，以及被羟基自由基氧化。工业革命时期不断升高的大气 CH_3Br 浓度（Saltzman et al. 2008，Khalil et al. 1993a）在近几年出现下降（Yokouchi et al. 2002b，Yvon-Lewis et al. 2009）。CH_3Br 的全球收支平衡及有限大气平均滞留时间（约 0.8 年）（Colman et al. 2009）使其难以滞留——汇超过了源（表 3.7）。然而，一些 CH_3Br 滞留足够长的时间到达平流层，会消耗平流层 O_3。

与其他含卤气体相比，源自海洋浮游藻类的 CH_3Br（Quack and Wallace 2003）和 CH_3I（Campos et al. 1996，Bell et al. 2002，Butler et al. 2007，Yokouchi et al. 2008），以及各种有机氟化物（如 CH_3F）的大气平均滞留时间非常短，不能通过大气混合作用进入平流层。在平流层观测到大气氟含量增加的唯一原因是含氯氟烃经大气混合作用向上传输，直接证据表明其被紫外线分解（Russell et al. 1996）。然而，F 不是一种有效的 O_3 消耗催化剂。

卫星观测为我们了解平流层大气 O_3 变化给予了有效的帮助。对大气 O_3 损失监测始于 1979 年第一个总臭氧测绘光谱仪（TOMS）的使用，记录了从大气层底部至顶层气体柱内 O_3 的丰度（图 3.17）。臭氧层面积和最小大气柱内丰度在记录初期呈现快速下降趋势，但最近几年已趋于稳定（图 3.15）[①]。相似的，尽管损失强度已减弱，但北极地区仍存在 O_3 损失（Solomon et al. 2007，Manney et al. 2011）。

3.6.2 平流层含硫化合物

平流层大气中硫酸盐气溶胶对地球反射率十分重要（Warneck 2000）。在高度为 20~25km 的大气平流层存在一个硫酸盐气溶胶层，即荣格层（Junge Layer）。硫酸盐气溶胶具有双重来源。火山大爆发能将 SO_2 直接注入平流层，在平流层氧化成硫酸盐[式（3.27）和式（3.28）]。火山大爆发具有提高平流层硫酸盐含量 100 倍的潜力（Arnold and Buhrke 1983，Höfmann and Rosen 1983），硫酸盐气溶胶可滞留平流层很多年从而冷却地球（McCormick et al. 1995，Briffa et al. 1998）。在没有火山活动的时期，平流层硫酸盐主要来自由对流层大气混合交流而来的羰基硫化物（COS）[②]，对流层 COS 具有系列来源（第 13 章）。大多数含硫气体活性很强，很难到达平流层。

① 详见 http：//ozoneaq.gsfc.nasa.gov/和 http：//ozonewatch.gsfc.nasa.gov/.

② 也缩写为 OCS。

但是，COS 的大气平均滞留时间约为 5 年（表 3.5），因此，1/3 的 COS 年释放量会随大气混合作用到达平流层。大型野火产生的烟气流也会将一部分 COS 输入平流层（Notholt et al. 2003）。

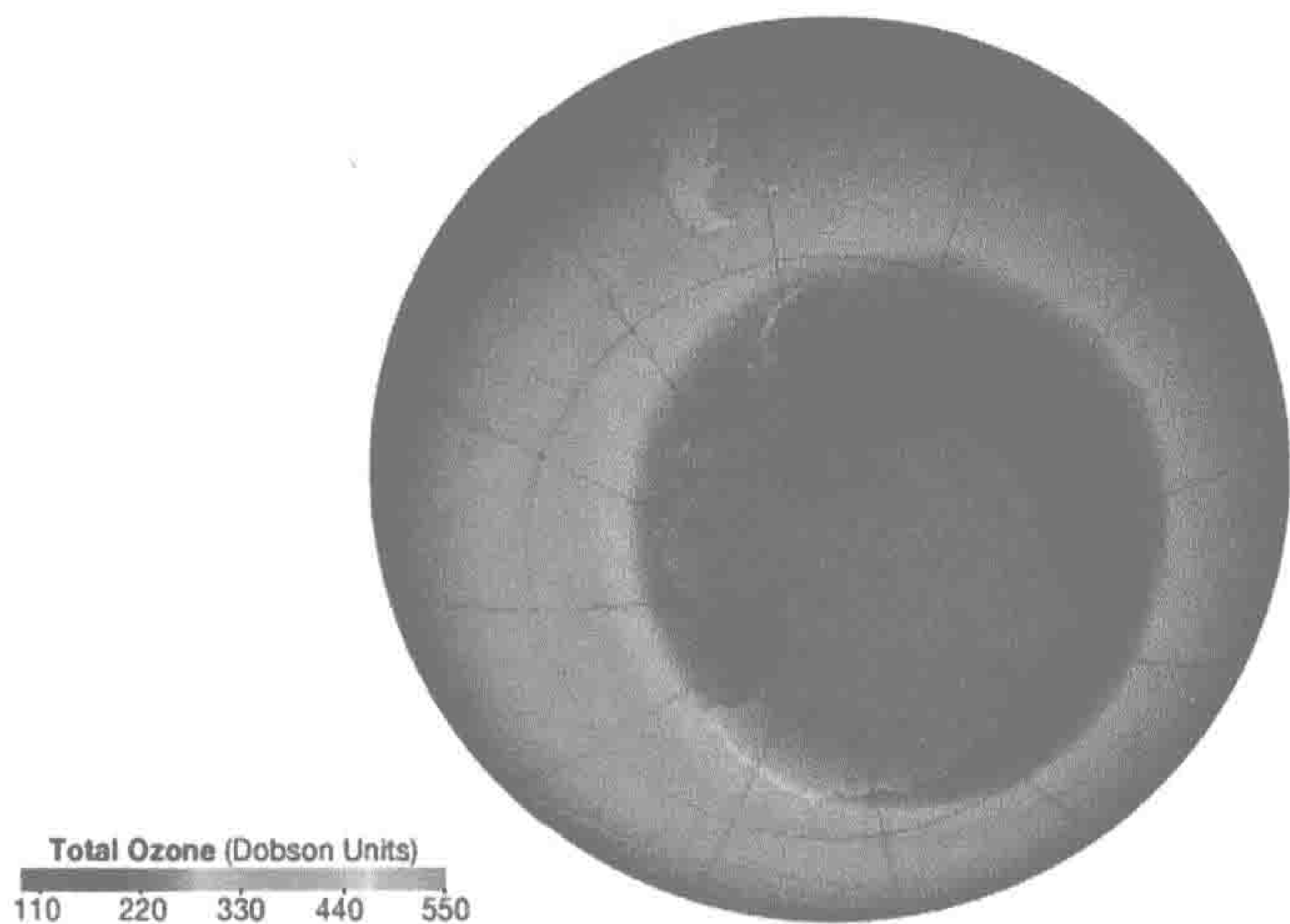


图 3.17 南半球大气臭氧平均丰度（2006 年 10 月）。图中蓝色和紫色表示臭氧丰度较低的区域，即"臭氧空洞"，更准确地说是"臭氧层变薄区域"。

来源：http：//ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/mongthly_2006-10.html.

平流层 COS 被光分解氧化生成硫酸盐气溶胶，促进荣格层形成（Chin and Davis 1993）。最终，这些气溶胶随着平流层大气向下混合作用从平流层中去除。虽然大气 COS 浓度在近几年呈下降趋势，但大气 COS 浓度仍然高于工业革命前（Montzka et al. 2004）。

3.7 大气和全球气候模型

大量模型被开发来解释大气物理特性和化学反应。当模型用于预测单一大气柱性质时，如我们所知的一维辐射-对流模型（1D）。比如，图 3.2 显示的是一个简单温室效应一维模型，它假设全球表面大气的变化可以近似地用平均值来表征。以垂直尺度和一个水平尺度（如纬度）构建的二维模型（2D）可以描述在地球表面一定距离的大气性质变化（Brasseur and Hitchman 1988，Hough and Derwent 1990）。在区域尺度上，二维模型对排放污染物去向的跟踪十分有用（Rodhe 1981，Asman and van Jaarsveld 1992，Berge and Jacobsen 2002）。三维模型（3D）是用来描述特定气团在大气水平和垂直方向上的运动。这些基于过程的 3D 模型如大气环流模型（general circulation model，GCM）（图 3.18）。

已有的许多模型同时包括化学反应和物理现象，比如温差驱动的大气环流。我们在这一章介绍的化学转化以相关反应的速率和平衡常数来表示。因为存在大量的反应过程，多数模型是非常复杂的（比如 Logan et al. 1981，Isaksen and Hov 1987，Lelieveld and Crutzen 1990），但是利用这些模型，输入不同变量可以预测未来大气成分的变化。

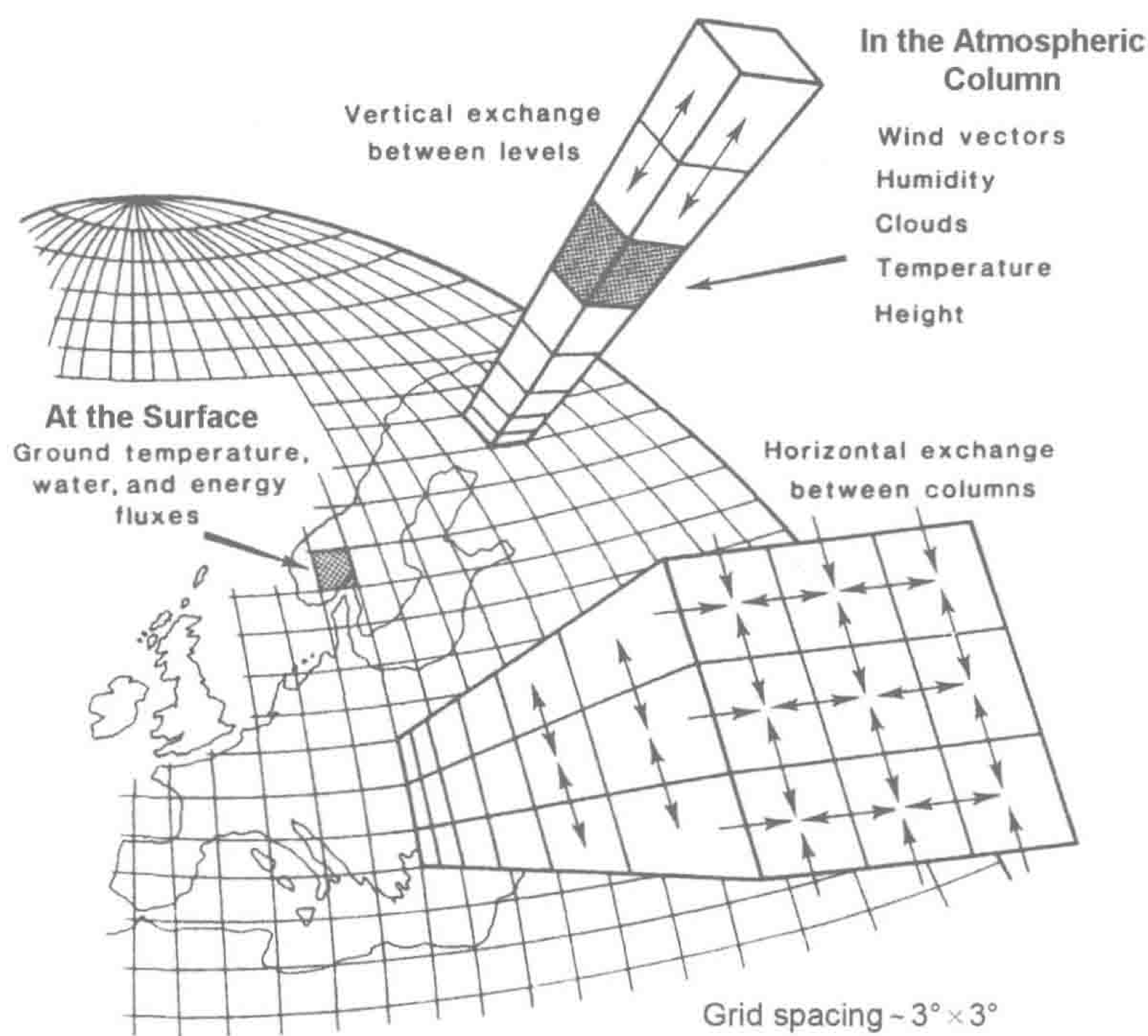


图 3.18　地球大气环流三维过程模型的概念结构及模型运行必需的一些参数。

来源：Henderson-Sellers and McGuffie（1987）

图中文字：At the surface：地表；Ground temperature：地表温度；water：水体；energy：能量；fluxes：通量；Vertical exchange between levels：不同高度间的垂直交换；Horizontal exchange between columns：不同气柱间的水平交换；Atmospheric column：气柱；Wind vector：风速；Humidity：湿度；Clouds：云；Temperature：温度；Height：海拔高度。

几乎所有的气候模型均预测随着大气中 CO_2、N_2O、CH_4 和含氯氟烃浓度的升高，大气变暖是必然的，温度将升高 2~4.5℃（IPCC 2007）①。由于大量化石燃料的燃烧，目前大气 CO_2 浓度比过去 2000 万年间任何时候都要高（Pearson and Palmer 2000）。近 150 年来大气 CO_2、N_2O 和 CH_4 的浓度比有人类文明存在的 1 万年间任何时期都要高（Flückiger et al. 1999）。这些气体吸收来自地表的红外辐射（热），引起大气变暖，即温室效应或辐射力效应（图 3.2）。未来气候暖化预测表明，最大的气候暖化将发生在极地地区；相对于其太阳光入射强度，极地具有最强的近红外辐射损失（Manabe and Wetherald 1980）。近年来北极地区海洋冰川的快速消融已证明这些预测是正确的（Serreze et al. 2007，第 10 章）。由于同样的原因，未来全球夜晚和冬季的温度变化可能要比现在的更大。假设海洋变暖比大气变暖要慢得多，但最终变暖的海水会提高蒸发速率，促进全球水文循环中的水分环流（第 10 章）。水蒸气亦会吸收红外辐射，可能进一步加速潜在的温室效应（Raval and Ramanathan 1989，Rind et al. 1991，Soden et al. 2005，Willett et al. 2007）。因此，大多数模型预测，大气中 CO_2 和其他气体浓度的升高会使地球变成一个更加温暖和潮湿的星球。

地球接受太阳辐射输入约 340 $W \cdot m^{-2}$（图 3.2）②。自然温室效应截留 153 $W \cdot m^{-2}$ 的

① 作为工业溶剂，三氟化氮（NF_3）是全球温室效应的重要贡献者之一，但是大多数气候变化评价时没有将其考虑在内（Prather and Hau 2008，Weiss et al. 2008）。

② 在地球大气层外测定的太阳辐射为 1379W/m²，已作为太阳辐射常量（McElroy 2002）。根据地球辐射收支的一维模型计算每年地球接受太阳辐射约为 340W/m²，这是因为同一时间地球仅 1/4 表面为太阳照射。

输出辐射，提高地球温度33°C（Ramanathan 1988）[1]。在过去30年左右，太阳光照强度仅有非常少的增加（+0.12~0.16 W·m^{-2}）（IPCC 2007，Foukal et al. 2006，Pinker et al. 2005），但人类活动通过提高大气痕量气体浓度影响辐射力，最近向自然温室效应增加了约2.3 W·m^{-2}（IPCC 2007），改变了地球输出辐射光谱分布（Harries et al. 2001）。气溶胶会使大气降温，因人为活动增加的气溶胶含量可降低全球辐射力约 1.2 W·m^{-2}（即全球冷化，IPCC 2007，Bellouin et al. 2005，Mahowald 2011）。非常有意思的是，在最近的冰河时期，大气气溶胶浓度很高（Patterson et al. 1999，Lambert et al. 2008），CO_2浓度和温度却非常低（图1.2）。

树木年轮和冰芯的长期记录表明全球气候实质性变暖正在发生，与CO_2浓度升高相一致（Mann et al. 1999，Thompson et al. 2000）。欧洲目前气温比过去500年任一时间点都高（Luterbacher et al. 2004）。这样的气候变化是不能仅以自然现象来解释的（Crowley 2000，Stott et al. 2000）。这些正在发生的气候快速变化会被全球海洋的热缓冲能量所缓解，海洋可以吸收大量的热能。目前，已经有长期记录表明全球海洋温度已提高（Barnett et al. 2005，Levitus et al. 2001）。

大气和海洋的不同变暖模式亦对全球降雨和水分蒸发格局造成影响（Manabe and Wetherald 1986，Rind et al. 1990，Zhang et al. 2007），实质性地影响除热带以外地区的土壤湿度。干旱区域，比如美国西南部，可能会干旱加剧（Cook et al. 2004，Seager et al. 2007），与该地区降雨变化趋势相一致（Milly et al. 2005）。

在各个方面，气候变化和生物地球化学相互作用。陆地植物和海水从大气中吸收大量的CO_2，潜在地减缓气候变化（第5、9和11章）。植被清除改变地球陆地表面的反射率，潜在地影响辐射力。温度升高可能加速现储存在北极永冻土下土壤碳的分解速率（Dorrepaal et al. 2009，Schuur et al. 2009）和促使现冷冻在海洋沉积物中甲烷的释放，为进一步全球变暖提供正反馈（第11章）。气候变化也会影响众多植物和动物的分布，潜在地导致一些物种灭绝（Thomas et al. 2004a）；同时会影响与人类健康和经济活动密切相关的众多条件。

3.8 小　结

在这一章我们讨论了大气的物理结构、环流及组成。大气主要成分（如N_2）活性低且平均滞留时间长。CO_2主要受地球表面植物光合作用吸收和水体溶解的控制。大气还含有一系列的少量成分，其中大多为还原性气体。这些高活性的气体与羟基自由基（OH）发生同相反应、与气溶胶和云滴发生异相反应，从而将它们从大气中清除。大气中痕量气体浓度的变化指示着全球变化，可能导致进一步气候变暖和地表紫外线通量增加。这些气体的氧化产物沉降到陆地和海洋生态系统，增加了具有生物地球化学意义的N、S和其他元素的输入。人为活动释放含N和S氧化物气体引起的大气污染会导致下风向生态系统的酸沉降。增强的N和S沉降预示着区域和全球尺度的生物地球化学循环改变。平流层O_3浓度和全球气候的变化是对人类活动

① 地球温室效应是由H_2O和CO_2主导的。O_2和N_2对地球辐射平衡贡献很少，两者总和只贡献0.28W/m^{2}的温室效应（Hopfner et al. 2012）。

影响地球大气的早期警告。

推荐阅读

Brasseur, G.P., J.J. Orlando, and G.S. Tyndall. 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change.* Oxford University Press.
Graedel, T.E. and P.J. Crutzen. 1993. *Atmospheric Change.* Freeman.
Henderson-Sellers, A. and K. McGuffie. 1987. *A Climate Modelling Primer.* Wiley.
Jacob, D.J. 1999. *Introduction to Atmospheric Chemistry.* Princeton University Press.
McElroy, M.B. 2002. *The Atmospheric Environment.* Princeton University Press.
Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics.* Wiley.
Walker, J.C.G. 1977. *Evolution of the Atmosphere.* Macmillan.
Warneck, P. 2000. *Chemistry of the Natural Atmosphere* (second ed). Academic Press/Elsevier.
Wayne, R.P. 1991. *Chemistry of Atmospheres.* Clarendon Press.

习题

3.1 如果你在美国科罗拉多州阿斯彭（Aspen）（海拔约 2400 米），相对于海平面，你上面的大气质量是多少？

3.2 对任何一个行星来说，其表面温度平衡取决于所接收到的辐射与它所散发的辐射之间的平衡。输入量（Input）取决于以下公式：

$$\text{Input} = \left[F\left(1-A\right)\pi R^2\right]/4$$

式中，F 指太阳辐射常数，地球为 F=1379 W·m^{-2}；A 指表面反射率；R 指行星半径。辐射的输出量（Loss）取决于红外辐射量：

$$\text{Loss} = \left(\sigma\right)T^4\pi R^2$$

式中，σ 指 Stefan-Boltzmann 常数（5.673×10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}）；T 指绝对温度（K）；R 指行星半径。

因此，当输入辐射量增加时，温度上升。但是，当温度上升时，辐射输出量急剧增加（温度的四次方），最后输入和输出再次达到平衡。在这样的情况下，行星将处于一个新的热平衡状态，具有更高的表面温度。这就是地球温室效应的本质，只是地球温室效应不是被太阳光照强度所驱动的，而是具有辐射活性气体（如 CO_2 和 H_2O）减少地表向外的红外辐射损失所致。

（a）如果地球的放射率为 0，即假设地球是个纯黑的吸收体，地球的平衡温度是多少？

（b）实际上，地球反射率约为 0.30，那么地球的平衡温度是多少？与地球的平均温度相比，什么是“温室效应”？

3.3 由于对流层大气可进入平流层，平流层大气的平均滞留时间为 2.6 年。假设，每年相同体积的平流层大气向下混合进入对流层，对流层大气的平均滞留时间是多少？因为 CFC 在地球大气的平均滞留时间是 100 年，这对 CFC 的大气环流意味着什么？

3.4 如果某一气体持续恒量排放，并且在对流层大气的平均滞留时间为 120 天，那么进入平流层的比例是多少？

3.5 NH_3 在森林及其他自然生态系统中的沉降速率通常为 10~50 mm·s^{-1}（Sutton et al. 1993）。如果大气 NH_3 浓度范围如表 3.5 所示，那么 NH_3 在陆地生态系统的干沉降量是多少？

CHAPTER 4

第4章 岩石圈

提纲

4.1 引言

自地质年代早期以来，大气一直与裸露地壳相互作用，引起岩石风化。早期地球大气中的大量火山气体溶解在水中形成酸，能够和表层岩石之间发生反应（第 2 章）。随着氧气在大气中累积，岩石风化作用以暴露在地球表面的还原态矿物（如黄铁矿）氧化作用为主。至少在陆地植物出现以后，岩石矿物暴露在由土壤微生物及植物根系新陈代谢活动产生的高浓度 CO_2 中。今天，CO_2 溶解于土壤水分形成的碳酸（H_2CO_3）是大多数生态系统岩石风化的主要原因。近年来，人类活动向大气中释放了大量的 NO_x 和 SO_2 形成酸雨（第 3 章），提高了众多区域岩石的风化速率（Cronan 1980）。

Siever（1974）提出一基本方程来概括地球大气与地壳间的紧密关系：

$$岩浆岩+酸性挥发物=沉积岩+咸海 \quad (4.1)$$

这个公式认为，随着地质年代演变，地壳原生矿物暴露在含有 C、N 和 S 等高活性产酸气体的大气中。这些化学反应产物被输送到海洋，以溶解态或沉积在海洋沉积物中

的方式累积（Li 1972）。经过漫长的地质年代，大量沉积岩形成；实际上，目前约 2/3 的陆地暴露岩石是沉积岩，通过地质构造运动被抬升到陆地表面（Durr et al. 2005，Suchet et al. 2003，Wilkinson et al. 2010）。正如 Siever 基本方程所描述的那样，抬升的沉积岩与酸性挥发物之间再次发生一系列的风化反应。最终，通过地层潜没等地质过程，将这些沉积岩输送到地球的深处；在那里 CO_2 被释放，同时，固体构造在高温和高压条件下被转变成原生矿物（图 1.3，Siever 1974）。

本章主要介绍陆地岩石风化的基本类型，以及驱动风化反应的主要过程。岩石风化对无气态元素的生物有效性至关重要（例如，Ca、K、Fe 和 P；表 4.1）。风化作用是土壤肥力、生物多样性和农业生产的基础（Houston 1993）。土壤水分与土壤固体物质之间的反应决定了生物必需元素的生物有效性及其径流损失。反之，陆地植物和土壤微生物亦影响岩石风化和土壤发生，潜在调控全球生物地球化学和地球气候。在本章中，我们首先调查地球主要生态系统中土壤的发育，最后我们将尝试估算全球岩石风化速率，并以此推算陆地生物化学元素的年供给（新）量，以及向河流和海洋输送的风化产物总量。

表 4.1 地球陆地地壳的平均组成

组分	组成（%）
Si	28.8
Al	7.96
Fe	4.32
Ca	3.85
Na	2.36
Mg	2.20
K	2.14
Ti	0.40
P	0.076
Mn	0.072
S	0.070

来源：Wedepohl（1995）

4.2 岩石风化

随地层抬升而暴露在地球表面的所有岩石都经历着风化作用，风化作用是一系列岩石分解过程的总称。机械风化作用是指岩石材料破碎化或损失的过程，没有化学反应的作用；用实验室术语来说，机械风化等同于物理变化。机械风化在具有极端鲜明季节性气候并有大量裸露岩石的地区尤其重要。风蚀是干旱环境中的一种机械风化作用，而岩石裂缝的水结冰膨胀（经常发生于断裂岩石中）是寒冷气候地区的一种主要机械风化作用。植物根系生长到岩石裂缝时也会引起岩石破碎。

当机械风化作用产物没有被快速侵蚀搬离时，土层深厚的土壤得以发育，这一景观被称为“运输限制型”。在其他区域岩石细粒和土壤被侵蚀搬离，导致生态系统颗粒固体损失。机械风化产物亦会通过诸如山体滑坡等灾难性事件而损失（Swanson et al. 1982）。由于高海拔地区的高强度机械风化和侵蚀作用，山区河流往往携带大量沉积物输向海洋（Milliman and Syvitski 1992）。

4.2.1　化学风化

当岩石和土壤矿物与酸性和氧化性物质反应时，发生化学风化。化学风化通常都是在水参与下进行的，各种矿物成分以溶解态离子释放，能被生物吸收或进入河水（地表水）而损失。在大多数情况下，机械风化对岩石中矿物得以暴露并发生化学风化十分重要（Miller and Drever 1977，Anbeek 1993，Nugent et al. 1998，Hilley et al. 2010）。在机械风化强度较弱时，会限制化学风化强度，从而降低土壤的肥力（Gabet and Mudd 2009）。

化学风化强度取决于岩石的矿物组成。岩浆岩和变质岩包含其在地球深处高温高压环境下形成的原生矿物（如橄榄石和斜长石）。这些原生硅酸盐矿物具有晶体结构，根据其晶体结构及晶格中镁铝存在的比率可分为两类：铁镁矿物（或铁镁系）和斜长石（或长英石）（图 4.1）。这些矿物的风化速率与岩石最初冷却时矿物的结晶顺序相反，也就是说，最早凝结的矿物是最易于发生风化反应的（Goldich 1938）。

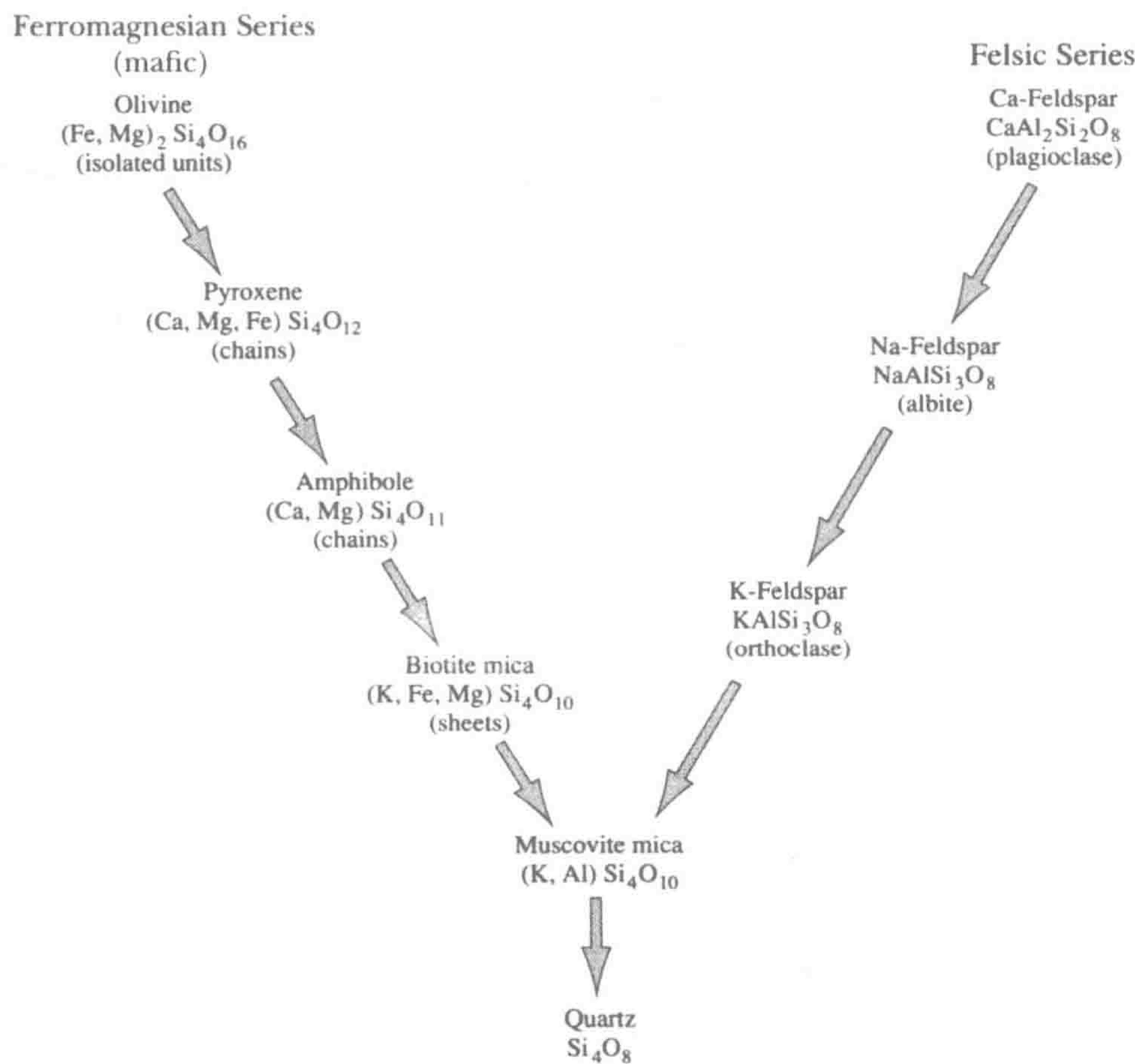


图 4.1　硅酸盐矿物分为两类，根据晶格中 Mg 和 Al 的存在分为铁镁矿物类和长英矿物类。在铁镁矿物类中，矿物以单一晶体单元（如橄榄石）存在时，非常容易被风化；当矿物晶体单元相互联结并具有较低氧硅比时则不易被风化。在长英矿物类中，Ca-长石（斜长石）要比 Na-长石（钠长石）和 K-长石（正长石）更易被风化。石英是这些矿物中最稳定的。这一风化次序与岩浆冷却时这些矿物的沉积顺序相反。图中文字：Ferromagnesian series：铁镁矿物类；Olivine：橄榄石；Pyroxene：辉石；Amphibole：闪石；Biotitemica：黑云母；Muscovitemica：白云母；Quartz：石英；Felsic series：长英矿物类；Na-Feldspar（albite）：钠长石；K-Feldspar（Orthoclase）：正长石。

形成于早期高温岩浆并快速结晶的矿物含有较少连接晶体结构单元的化学键。在晶格中经常出现各种阳离子替代物[如 Ca、Na、K、Mg 和微量金属（Fe 和 Mn）]，改变了其晶体形状，亦增强了其风化敏感性（susceptibility）。例如，在地球深处高温和高压下形成的橄榄石，当其暴露在地球表面时被快速风化。

具有混合组分的岩石和土壤中，化学风化通常发生在相对不稳定的矿物表面，而其他矿物则不受影响（April et al. 1986，White et al. 1996，2001）。基岩一些成分的溶解和损失很少引起结构崩塌或导致岩石体积损失，但会降低基岩密度，这一过程被称为等容风化（isovolumetric weathering）。等容风化的产物（所谓腐泥岩的“腐烂”岩石）存在于大部分区域（特别是在美国东南部）土壤剖面底部（Gardner et al. 1978，Velbel 1990，Stolt et al. 1992，Oh and Richter 2005）。另一情形下，基岩成分的损失伴随着土壤剖面崩塌，并且土壤中残留元素的体积浓度显著增加（如 Zr、Ti 和 Fe；Brimhall et al. 1991）。

石英非常不容易被化学风化，通常是其他矿物都损失后残留的矿物（图 4.1）。石英是相对简单的硅酸盐矿物，仅由硅和氧组成四面体的三维晶体结构。大多数情况下，土壤砂粒组分是土壤发育过程中化学风化和其他组分损失后残留的石英晶体（Brimhall et al. 1991）。

除矿物学外，岩石风化也取决于气候条件（White and Blum 1995，Gislason et al. 2009）。化学风化包含了众多化学反应，因此受温度和降水影响，较高温度和降水量条件下，化学风化速率较快（White et al. 1998，West et al. 2005）。热带森林化学风化速率高于温带森林，而林地化学风化速率要高于草地或沙漠。即便在寒冷的南极环境中，化学风化依然发生，但其速率较低（Hodson et al. 2010）。White 和 Blum（1995）研究表明，经河水流失的 Si 量是化学风化很好的指标，与地表降水和温度直接相关（图 4.2）。随着全球气候变化，未来可能出现的气温升高和降水增加将加速全球范围的化学风化速率。

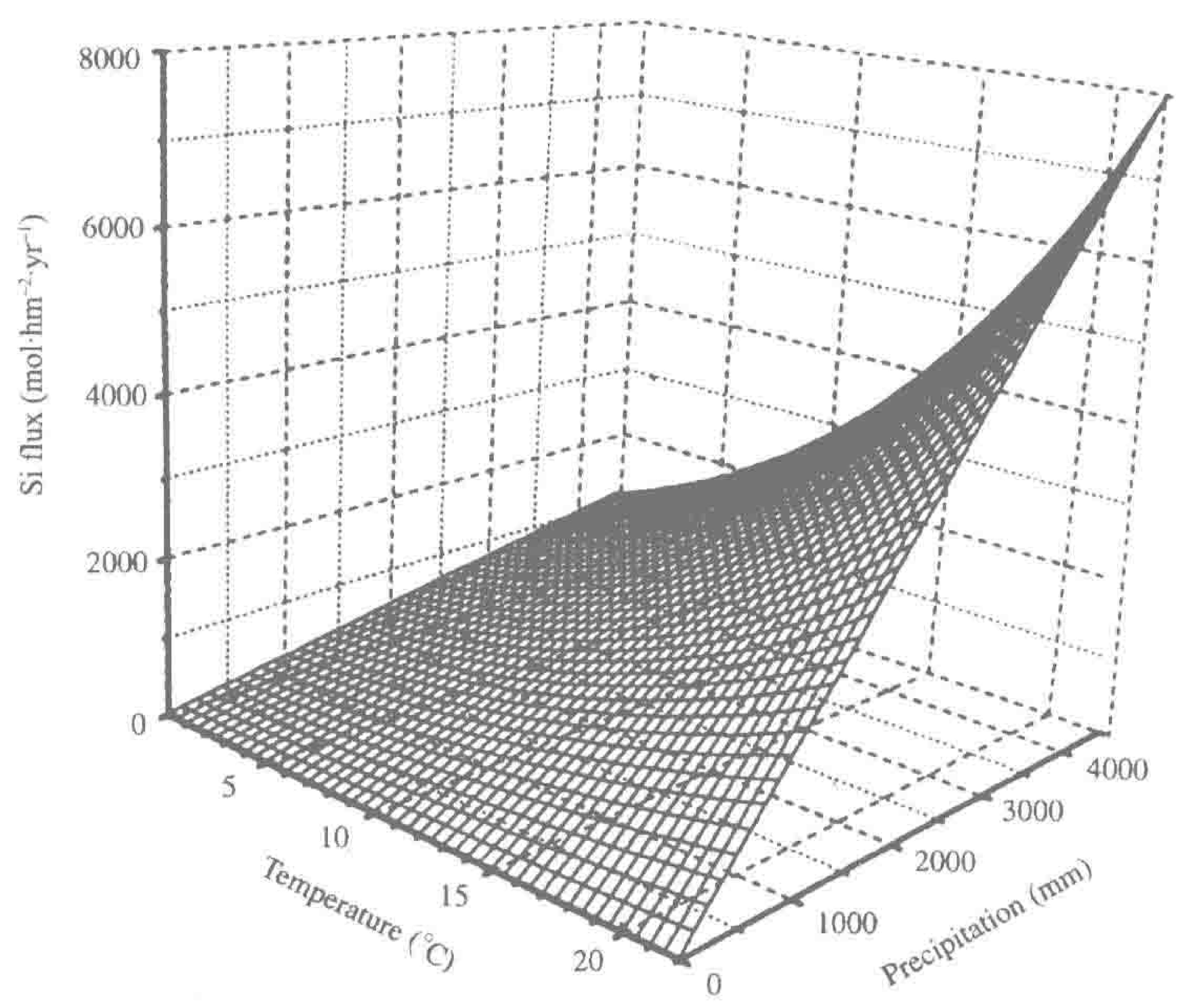


图 4.2 径流 Si 流失量（SiO_2）与全球不同地区年均气温和降水量呈函数关系。

来源：改自 White and Blum（1995）

图中文字：Si flux：硅通量；Temperature：温度；Precipitation：降水量。

化学风化的主要途径是碳酸饱和反应，由土壤溶液中形成的碳酸（H_2CO_3）驱动：



$$H_2O+CO_2 \longleftrightarrow H^+ +HCO_3^- \longleftrightarrow H_2CO_3 \quad (4.2)$$

由于植物根系和土壤微生物呼吸作用向土壤释放 CO_2，土壤溶液中 H_2CO_3 浓度要显著高于大气 400ppm（即 0.04%）CO_2 浓度下的 H_2CO_3 平衡浓度（Castelle and Galloway 1990，Amundson and Davidson 1990，Pinol et al. 1995）。Buyanovsky 和 Wagner（1983）报道了美国密苏里州小麦田土壤 CO_2 浓度可季节性地达到 7%以上。如此高的 CO_2 浓度能扩散到土壤剖面深处，影响底层岩石风化（Sears and Langmuir 1982，Richter and Markewitz 1995）。Wood 和 Petraitis（1994）发现在 36m 深处 CO_2 浓度达到 1%，他们认为这与有机物向下传输并在深层土壤中分解有关。Smith 和 Cerling（1987）发现山区积雪下土壤累积了高浓度的 CO_2，潜在地增加了冬季风化作用（同样见于 Berner 和 Rao 1997）。

温暖潮湿气候下植物生长速率最高。在植物根系生长和作用下，根际土壤保持极高的 CO_2 浓度和最高速率的碳酸饱和风化作用（Johnson et al. 1977）。综合各生态系统的数据，Brook 等（1983）发现土壤 CO_2 平均浓度是实际土壤水分蒸发量（温度和土壤可利用水分的综合指标）的一个函数（图 4.3）。然而，岩石风化受碳酸饱和风化作用调控，即使在干旱地区（如 Routson et al. 1977）。植物和土壤微生物通过维持土壤高 CO_2 浓度调控岩石风化的过程是一个很好的地表“生物”地球化学案例。

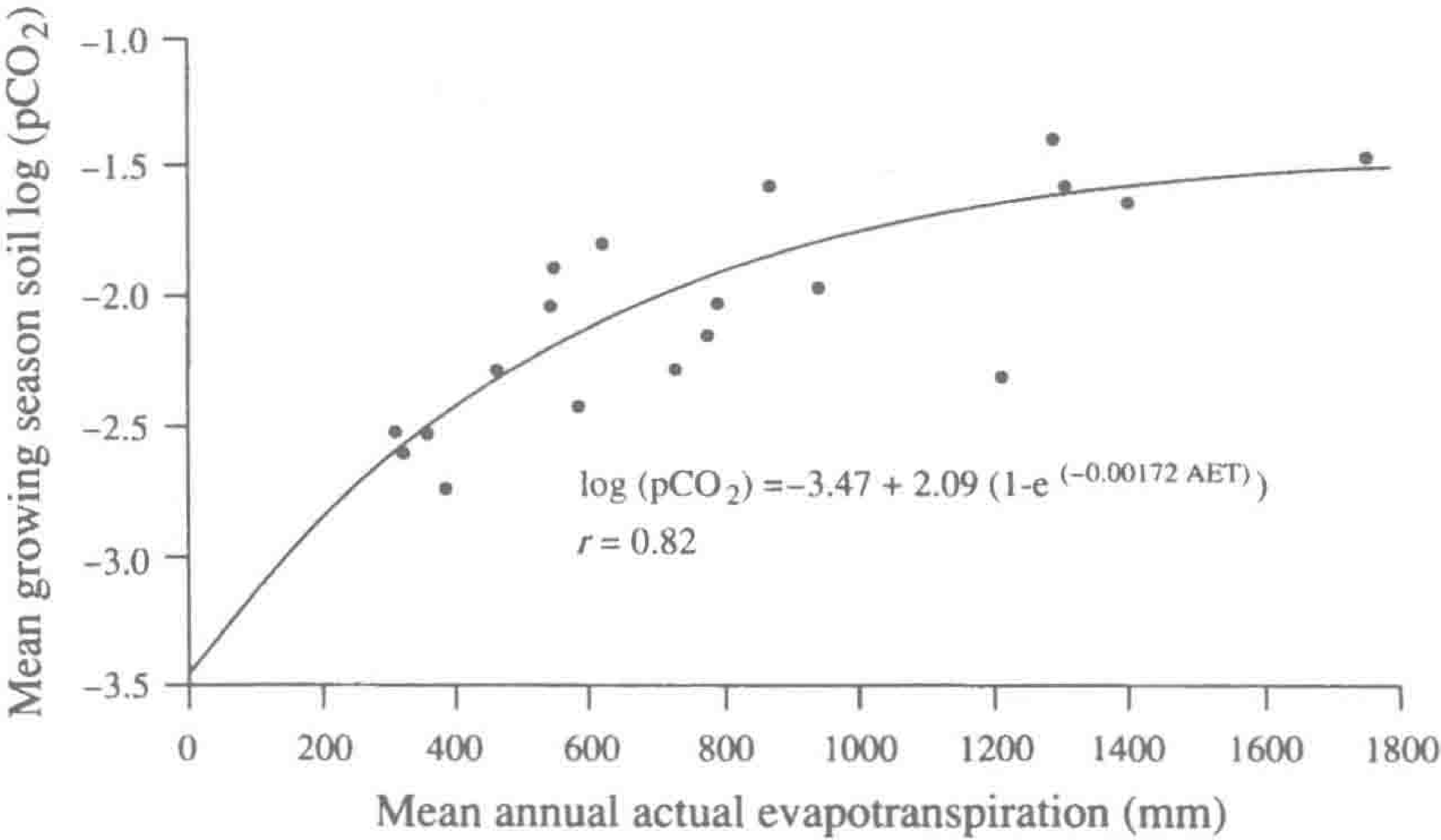


图 4.3　全球各生态系统土壤孔隙 CO_2 平均浓度与实际土壤蒸发量的相互关系。

来源：Brook et al.（1983）

图中文字：Mean growing season soil log：生长季平均土壤 CO_2 浓度对数值；Mean annual actual evapotranspiration：平均年实际土壤蒸发量。

碳酸能腐蚀硅酸盐岩石。例如，钠长石的风化，其过程如下：



$$2NaAlSi_3O_8+2H_2CO_3+9H_2O \rightarrow 2Na^+ +2HCO_3^- +4H_4SiO_4 +Al_2Si_2O_5(OH)_4 \quad (4.3)$$

在这一过程中，原生矿物失去 Na^+和可溶性硅，转化成一次生矿物（高岭石）。碳酸饱和风化作用的标志是 HCO_3^-成为地表径流的主要阴离子（Ohte and Tokuchi 1999）。高岭石的形成包括了 H^+和水分子的水合作用。由于原生矿物风化时向径流输送了一部分 Si，次生矿物一般含有较低的硅铝比。由于此过程仅有很少一部分的原生矿物组成损失，这一风化反应类型被称为“非全等溶解”（incongruent dissolution）。在强降水条件下，

如在湿润的热带地区，高岭石会发生二次非全等溶解形成另一种次生矿物，即三水铝石：



$$Al_2Si_2O_5(OH)_4+5H_2O \longrightarrow 2H_4SiO_4+Al_2O_3\cdot 3H_2O \tag{4.4}$$

一些风化反应包括全等溶解（congruent dissolution）。在湿润环境下，石灰岩在碳酸饱和风化过程中被相对快速地全等溶解：



$$CaCO_3+H_2CO_3 \longrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^- \tag{4.5}$$

橄榄石（$FeMgSiO_4$）在水中同样会发生全等溶解，解析出 Fe、Mn 和 Si（Grandstaff 1986）。Mg 和 Si 随径流逐渐损失，但铁通常与氧反应，在土壤剖面中产生 Fe_2O_3 沉积。同样，黄铁矿（FeS_2）在其氧化过程中也是全等溶解：



$$4FeS_2+8H_2O+15O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+16H^++8SO_4^{2-} \tag{4.6}$$

这一反应产生 H^+，被认为是采矿引起径流酸化的主要原因。与橄榄石风化相似，来自于黄铁矿风化释放的 Fe 也以 Fe_2O_3 沉积在土壤剖面或者河床中（Bloomfield 1972，Johnson et al.1992）。这一过程往往有化能自养型细菌——氧化亚铁硫杆菌（*Thiobacillus ferrooxidans*）的参与[式（2.16）；Temple and Colmer 1951，Ralph 1979，Schrenk et al. 1998]。

除了碳酸饱和风化外，生物产生一系列有机酸到土壤溶液中，参与硅酸盐矿物的风化（Ugolini and Sletten 1991）。植物根系释放多种简单有机酸，如乙酸和柠檬酸。酚酸（即单宁）产生于植物凋落物的降解过程，微生物在降解植物残体时产生富里酸和胡敏酸（第 5 章）。许多真菌释放草酸参与化学风化（Cromack et al. 1979，Lapeyrie et al. 1987，Welch and Ullman 1993，Cama and Ganor 2006）。植物和微生物产生的有机酸可风化黑云母释放 K 离子（Boyle and Voigt 1973，April and Keller 1990）。微生物会优先定殖和风化含有其生长及繁殖所缺元素（如磷）的矿物表面（Rogers et al. 1998，Banfield et al. 1999）。

除了对土壤总酸度有贡献外，有机酸通过对风化产物的结合作用而加速土壤风化过程，即“螯合作用”（chelation）[①]。当铁、铝与富里酸螯合时，提高其移动性，随下渗水到土壤剖面下层（Dahlgren and Walker 1993，Lundstrom 1993）。当这些元素被螯合后，其无机态离子在土壤溶液中的浓度一般较低，溶解产物和矿物间无法达到平衡，化学风化持续进行（Berggen and Mulder 1995，Zhang and Bloom 1999）。Grandstaff 研究发现，当向风化溶液中添加少量 EDTA（一种有机螯合剂）时，橄榄石溶解度较纯无机条件增加 110 倍。当土壤溶液为中性或弱酸性时，富里酸和胡敏酸可加速包括石英在内的一系列硅酸盐矿物的风化（Tan 1980，Bennett et al. 1988，Wogeliusm and Watther 1991，Welch and Ullman 1993）。

有机酸是表层土壤酸度的主要贡献者，而碳酸对于深层土壤酸度具有重要贡献（Ugolinid et al. 1977）。一般来说，植物凋落物降解过程缓慢和不完全的寒温带森林土壤风化过程受有机酸驱动，而在植物凋落物降解过程富里酸残留很少的热带森林土壤中，碳酸驱动其化学风化过程（Johnson et al. 1977，Ohte and Tokuchi 1999）。

针对化学风化速率在整个地质年代中的变化机制一直存在着争论，特别是来自陆地维管束植物进化的影响（Berner and Kothavala 2001，Drever 1994）。在 3 亿~4 亿年前，由于碳酸饱和矿化作用消耗大量 CO_2 而导致大气 CO_2 浓度显著下降，但更高速的岩石风化作用却在陆地生长原始植物后出现（Knoll and James 1987，Berner 1997，Mora et al.

① 来源希腊语言中的“螯”，螯合作用是有机分子通过两个或者更多的共价键与无机离子（通常是金属）结合，使其溶解于溶液中的过程。

1996）。众多研究者发现，大量证据表明植被覆盖下岩石风化速率更高（Moulton et al. 2000），高等植物通过根系新陈代谢和微生物对其残体的降解作用大幅度提高土壤 CO_2 浓度（Kelly et al. 1998）。这一观点认为光合作用加速了酸性挥发性气体（CO_2）从大气向土壤剖面的传输。即使在出现维管束植物之前，覆盖地表的藻类和地衣亦一定幅度地提高了土壤 CO_2 浓度（Keller and Wood 1993，Retallack 1997）。

有研究者则不同意这种观点，他们认为板块的上升运动和侵蚀等过程加速了机械风化，从而决定性地调控化学风化速率（Hilley and Porder 2008，Gabet and Mudd 2009，Riebe et al. 2003，Dixon et al. 2012）。也有些科学家认为温度和沉降是调控化学风化的主要因素，而植物作用则较小（Gislason et al. 2009，Ohte and Tokuchi 1999，Kump et al. 2000）。总之，板块运动、矿物学特征、植物、气候和微生物等多种因素对岩石的风化速率调控具有重要作用，并非是任一因素所引起的结果（Gaillardet et al. 1999，Gabet and Mudd 2009，Anderson et al. 2002）。

由于碳酸饱和风化消耗大气 CO_2，因此岩石风化速率对全球气候变化具有长期效应。Schwartzman 和 Volk（1989）认为如果没有 CO_2 参与化学风化，除了一些原始的微生物外，地球将因温度过高使大多数物种难以生存。随着大气 CO_2 浓度增加，岩石风化预期也会加速。这一风化过程受大气 CO_2 浓度增加的直接作用和全球温度升高的间接影响（比较图 4.2）。一些试验表明当植物生长在高浓度 CO_2 环境下，土壤剖面中 CO_2 浓度增加（Andrews and Schlesinger 2001，Bernhardt et al. 2006，Williams et al. 2003，Karberg et al. 2005；图 4.4）。土壤加温试验表明，微生物活性的增加提高了土壤孔隙的 CO_2 浓度，可能加强碳酸饱和风化作用（图 4.5）。

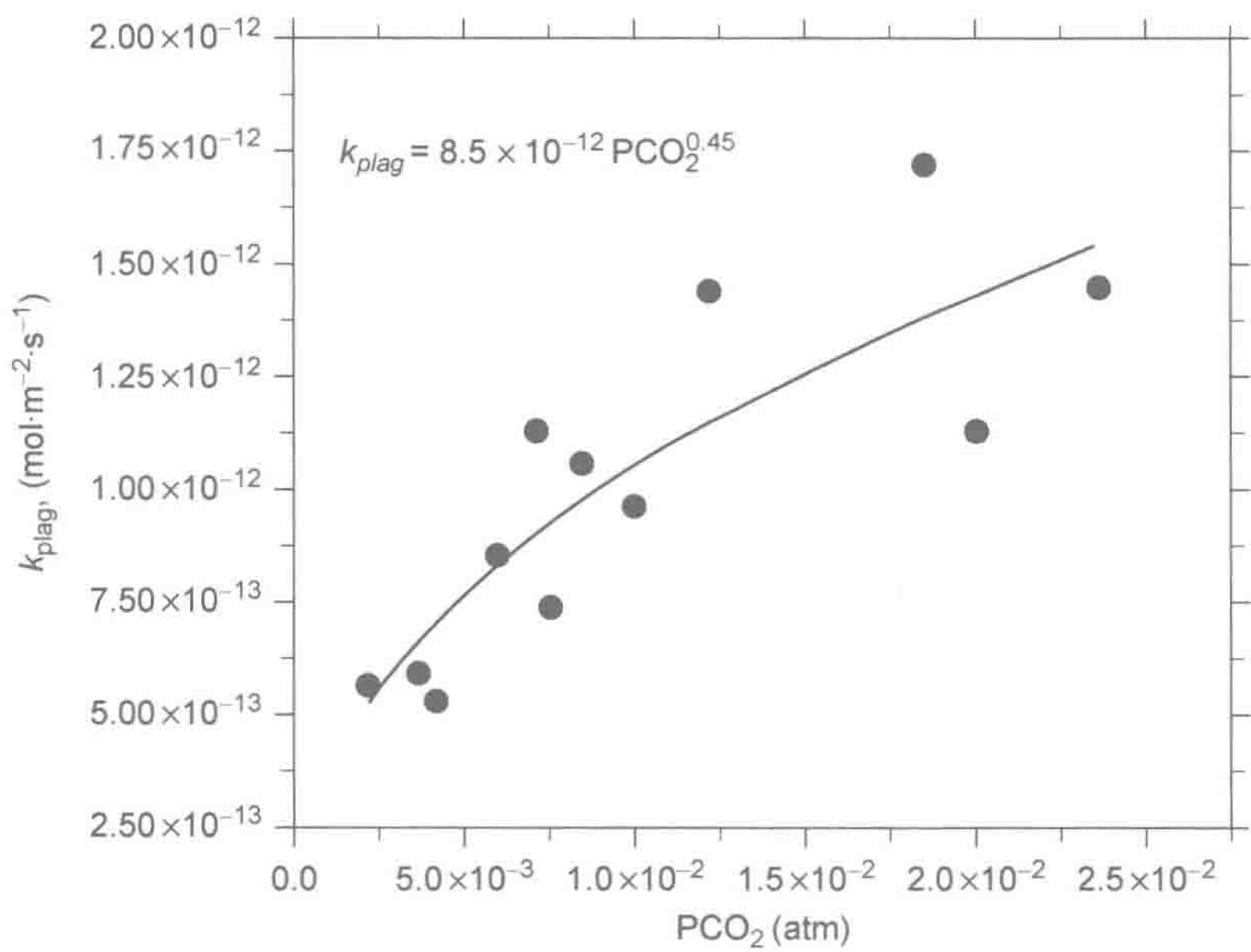


图 4.4　美国加利福尼亚州内华达块状花岗岩山脉（the Sierra Nevada，California）流域不同水热活性下，钙长石（斜长石）溶解度与土壤 CO_2 浓度的函数关系。

来源：Navarre-Sitchler et al. Thyne（2007）

图中文字：PCO_2：CO_2 分压；atm：标准大气压（单位）；K_{plag}：溶解系数。

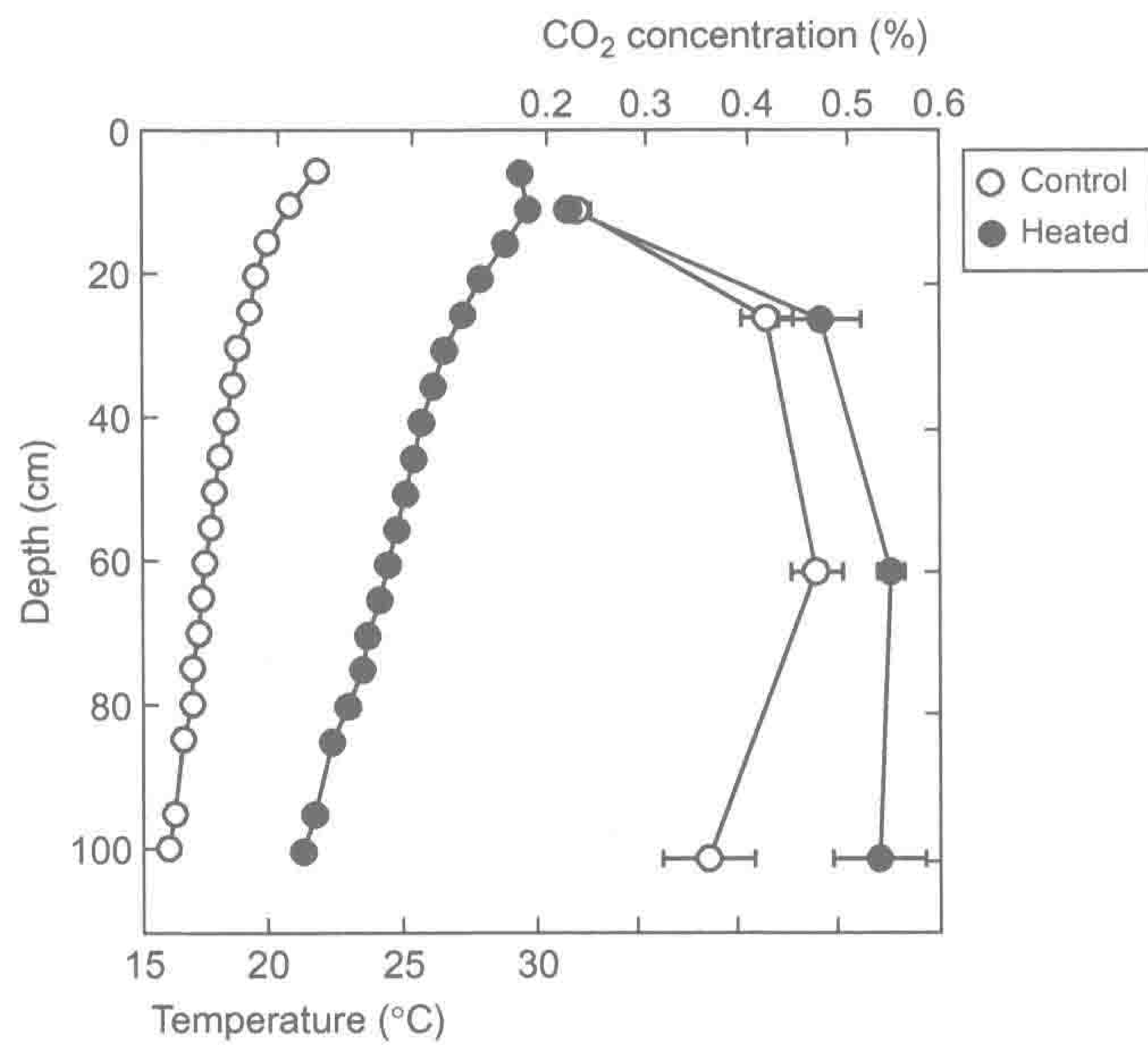


图 4.5 美国马萨诸塞州阔叶林加温 5℃处理和对照试验地中不同土壤深度的土壤温度与 CO_2 浓度变化。

来源：Megonigal 未发表的数据。

图中文字：Temperature：温度；Depth：深度；Control：对照；Heated：加热。

4.2.2 次生矿物

次生矿物是地表风化作用的伴生产物。通常，次生矿物的产生始于原生矿物矿化区，亦可能是晶体表面包被层（Casey et al. 1993，Nugent et al. 1998）。尽管风化作用导致 Si 以溶解态经径流流失（图 4.2），但是次生矿物通常残留有部分 Si[式（4.3）]。

不同类型的次生矿物可在土壤中经化学风化过程形成。温带森林土壤次生矿物通常以层状硅酸盐或“粘土”矿物为主。这些以细小颗粒存在的次生矿物（<0.002mm）的颗粒决定了土壤组成和化学性质。通常情况下，次生铝硅酸盐粘土矿物晶体由双层结构构成，即含 Si 层和含 Al、Fe、Mg 层。这两层通过公用氧原子结合在一起。粘土矿物及其晶体单元大小由层状结构的数量、排列次序和比例决定（Birkeland 1984）。中度风化土壤次生矿物主要由 2∶1 型（Si∶Al 比）的蒙脱石和伊利石等组成。在更高风化度的土壤中，比如美国东南部地区，1∶1 型高岭石是其主要次生矿物，也表明更多的 Si 损失。

因为次生矿物可与具有重要生物地球化学意义的元素相结合，所以我们不能假设原生矿物释放的离子可直接增加植物可利用离子库。Mg 经常被固定在高岭石的晶格中，而伊利石则固定钾（Martin and Sparks 1985，Harris et al. 1988）。高岭石和伊利石是温带土壤常见次生矿物。一些土壤中粘土矿物铵固定占土壤总氮的 10%以上（Stevenson 1982，Smith et al. 1994，Johnson et al. 2012）。同样，尽管原生矿物含氮量少，但是部分 2：1 型粘土矿物能在其晶格中固定铵（HN_4^+）（Holloway and Dahlgren 2002）。含有远古铵固定粘土矿物的沉积岩风化会释放大量的氮进入地表径流（Holloway et al. 1998）。由于陆地生态系统广泛的氮限制（第 6 章），因此岩石风化的氮释放对植物生长氮有效性具有重要的作用（Mengel and Scherer 1981，Baethgen and Alley 1987，Green et al. 1994，

Morford et al. 2011）。

与随径流损失的硅和其他阳离子（如 Ca 和 Na）相比，Fe 和 Al 在土壤中相对难溶解，除非它们与土壤有机质螯合可提高移动性（Huang 1988，Alvarez et al. 1992，Allan and Roulet 1994，Ross and Bartlett 1966）。如果没有螯合反应，这些元素大多以氧化物存在于土壤中。最初，自由 Fe 以无定形态和弱晶型态存在于土壤中，如水铁矿（ferrihydrate），这一部分可被草酸溶液提取定量（Shoji et al. 1993，Birkeland 1984）。随着时间的推移，多数 Fe 以晶体氧化物和水合氧化物（hydroxides）存在，传统上用还原性的柠檬酸——过二硫酸盐提取定量（Chorover et al. 2004）。自然界这些矿物转换过程有细菌的参与，因此，是生物地球化学过程（Fassbinder et al. 1990）。

晶型和水合氧化铁[如针铁矿（goethite）和赤铁矿（hematite）]和氧化铝[如三水铝石（gibbsite）和勃姆石（boehmite）]是热带土壤常见矿物。热带高温和丰富降雨使植物残体快速降解，用于螯合及移动 Fe 和 Al 的有机酸残留很少。在这样的气候条件下，在典型温带土壤中存在的次生粘土矿物进一步风化，几乎彻底去除硅、钙、钾和其他盐基阳离子，经地表径流损失（图 4.6）。然而，一个关于土壤发育生物作用重要性的例子，即 Lucas 等（1993）的发现，表明高岭石在热带雨林表层土壤中持续存在的原因是由于植物吸收土壤剖面下层的 Si，经凋落物将 Si 回输土壤表层（Alexandre et al. 1997，Markewitz and Richter 1998，Gerand et al. 2008，Conley 2002）。类似的“植物泵”也使一些土壤表层含有较高的 K（Jobbagy and Jackson 2004，Barre et al. 2009）。

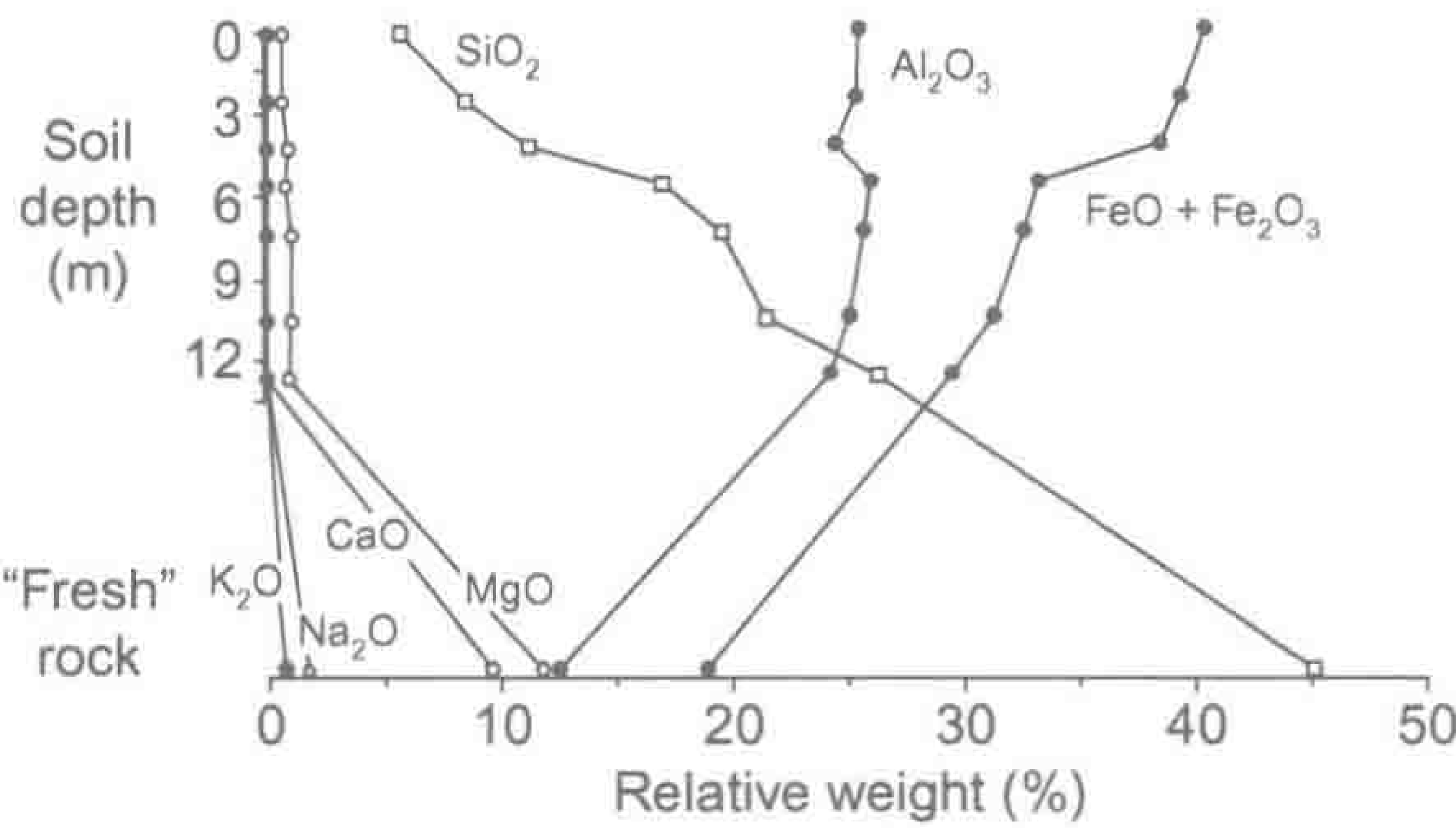


图 4.6 美国夏威夷考艾岛（Kauai）玄武岩基岩上层土壤不同成岩矿物含量。

来源：Bluth and Kump（1994）

图中文字："Fresh" rock："新鲜"岩石；Soil depth：土壤深度；Relative weight：相对重量。

4.3 土壤化学反应

生物化学必需元素不断经风化释放，但其生物有效性由一系列化学反应决定，即这些元素在土壤溶液和土壤矿物或有机质之间的动态平衡。与风化反应动力学相反，土壤交换反应相对快速（Ferrer et al. 1989，Maher 2010）。不同的特定土壤反应类型与土壤发育阶段所经历的气候、生物、地形位置及母质等有关（Jenny 1980）。

4.3.1 阳离子交换量

温带土壤主要成分层状硅酸盐粘土矿物带有净负电荷，可吸引和吸持土壤溶液阳离

子。负电荷有多种来源，多数负电荷来自硅酸盐矿物的离子同晶替换，特别是 2∶1 型粘土矿物。例如，Mg^{2+}替代蒙脱石中的 Al^{3+}后，在晶体结构内部产生不饱和负电荷。该负电荷来自于晶体内部，是永久负电荷，不会因与土壤溶液阳离子共价键合而中和。永久电荷使得土壤粘粒表面形成负电荷区或者“环”。

负电荷另一来源为粘土颗粒边缘羟基团（—OH），常暴露于土壤溶液中。根据土壤溶液 pH，氢离子不同程度地与羟基团结合。大多数情况下，大量氢离子解离产生负电荷（$—O^-$），可吸附和结合其他阳离子（如 Ca^{2+}、K^+和 NH_4^+）。这一阳离子交换量是由 pH 依赖性电荷（pH-dependent charge）决定的。这一结合是可逆的，与土壤溶液离子浓度平衡有关。

温带土壤的一大部分阳离子交换量由土壤有机质贡献（Yuan et al. 1967），由 pH 依赖性电荷决定。这些电荷来自土壤腐殖质的酚类（—OH）和有机酸（—COOH）。部分砂质土壤（如佛罗里达中部地区）和大部分高度风化土壤，阳离子交换量几乎全部来自土壤有机质（Daniels et al. 1987，Richter et al. 1994）。由于缺少化学风化，沙漠土壤含有很少的次生粘土矿物，有机质也是其阳离子交换量的主要贡献者。

土壤总负电荷量以 mEq/100 g 或者 cmol（+）/kg 土壤来表征，即土壤阳离子交换量（CEC）。阳离子交换是土壤溶液的化学质量平衡。土壤化学家提出了精确的离子交换模型（Sposito 1989）。一般来说，交换位点阳离子吸持和取代次序如下（Sparks 2004，Sahai 2000）

$$Al^{3+} > H^+ > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Rb^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+ \quad (4.7)$$

这一次序是假设起始土壤溶液含有相同摩尔浓度的离子，但当大量弱吸附离子存在时会改变次序。例如，农田施用石灰使土壤溶液中存在大量 Ca^{2+}，并“清除”（替换）吸附位点 Al^{3+}。大多情况下，阳离子交换位点很少被 H^+占据，吸附 H^+将快速促进土壤矿物风化，释放 Al^{3+}和其他阳离子。

除 H^+和 Al^{3+}外的阳离子通常被称为盐基阳离子，其进入土壤溶液可形成盐基，如 $Ca(OH)_2$（Birkeland 1984）。盐基阳离子占总阳离子交换量的百分比称为盐基饱和度（base saturation）。在新暴露母质发育的原始土壤，阳离子交换量和盐基饱和度均显著增加。然而，随着土壤矿物持续风化，阳离子交换量和盐基饱和度逐渐降低（Bockheim 1980）。2∶1 型粘土矿物为主的温带森林土壤阳离子交换量高于 1：1 型粘土矿物（高岭石）为主的土壤。在热带湿润地区，高度风化土壤以铝水合矿物为主，在自然 pH 下其矿质部分没有阳离子交换量。

4.3.2 土壤缓冲能力

阳离子交换量缓冲温带土壤酸度。当 H^+进入土壤溶液，交换粘土和矿物有机质吸附的阳离子，尤其是 Ca^{2+}（Bache 1984，James and Riha 1986）。在较宽的 pH 范围内，温带土壤有一被称为“石灰位”的常数，表达为

$$pH - 1/2(pCa) = k \quad (4.8)$$

式（4.8）表明，当土壤溶液 H^+增加（pH 降低），土壤溶液中 Ca^{2+}浓度增加（pCa 降低），故常数 k 值不变。1/2 为 Ca^{2+}和 H^+的价态比。当有足够盐基饱和度时（比如＞15%），因阳离子交换量产生的缓冲性解释了为什么酸雨对温带土壤 pH 的影响不大（Federer and

Hornbeck 1985，David et al. 1991，Johnson et al. 1994，Likens et al. 1996）。

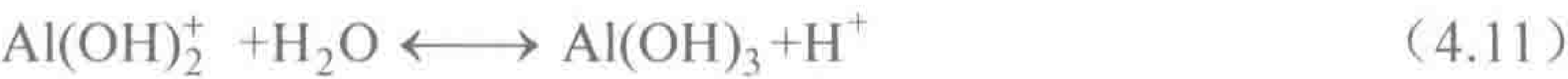
热带湿润区域的强酸性土壤阳离子交换量很小，不足以缓冲土壤溶液。这些土壤通过各种 Al 参与的地球化学反应得以缓冲（图 4.7）。铝不是盐基离子，当 Al^{3+}进入土壤溶液会产生 H^+，Al^{3+}则以氢氧化铝沉淀：



$$Al^{3+} + H_2O \longleftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+ \quad (4.9)$$



$$Al(OH)^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+ \quad (4.10)$$



$$Al(OH)_2^+ + H_2O \longleftrightarrow Al(OH)_3 + H^+ \quad (4.11)$$

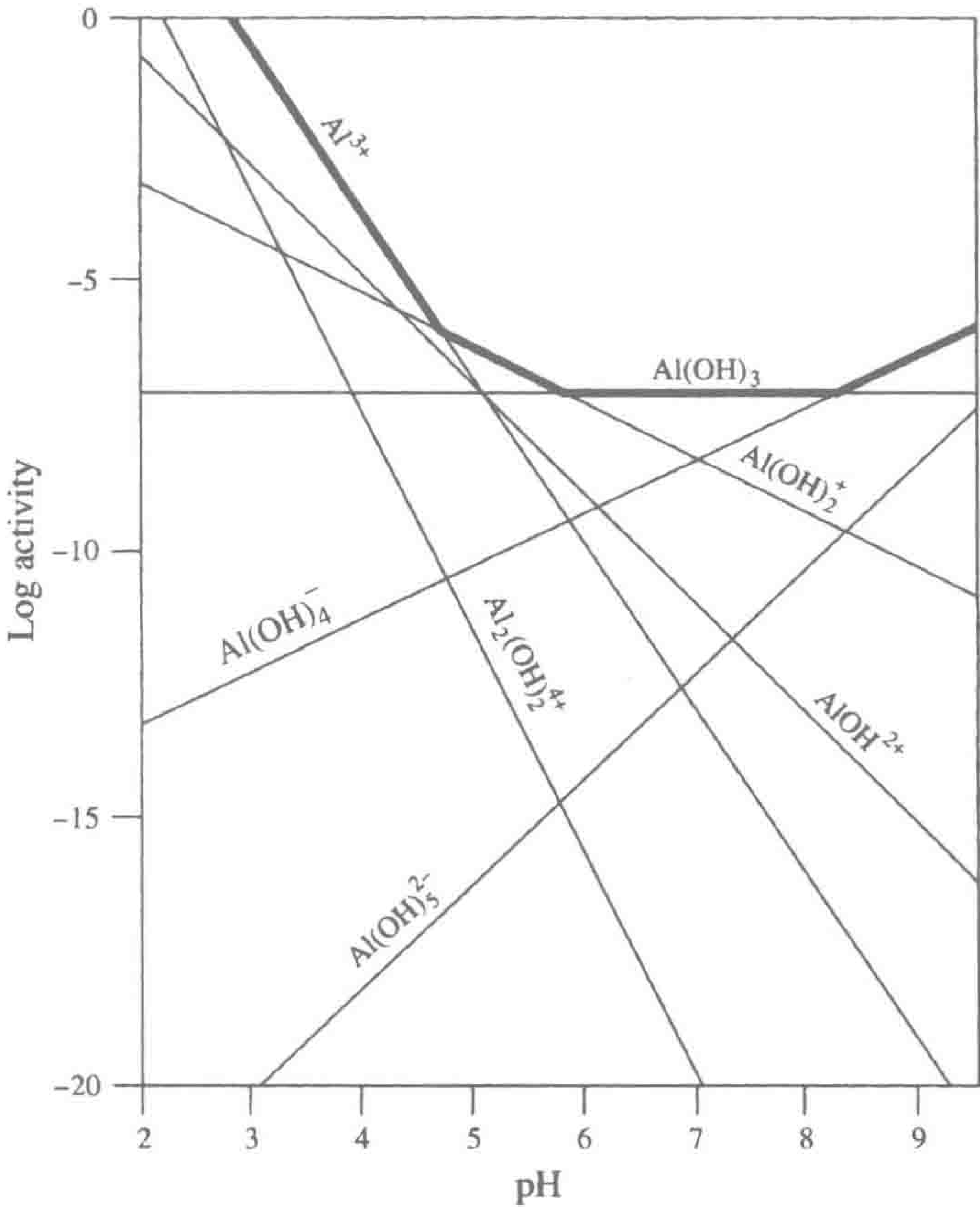


图 4.7　不同 pH 下的铝溶解度。pH 中性条件下，三水铝石[Al（OH）$_3$]调控 Al 溶解度，溶液中 Al^{3+}很少。当 pH 小于 4.7 时，Al^{3+}溶解度增加。

来源：Lindsay（1979）

图中文字：Log activity：活性对数值。

这些反应是热带潮湿地区土壤酸化的成因（Sanchez et al. 1982a）。应注意的是，这些反应是可逆的，当土壤溶液 H^+增加时，可通过溶解氢氧化铝得以缓冲。美国东北地区酸雨使森林土壤的三水铝石[Al（OH）$_3$]溶解，导致高海拔地区湖泊和径流 Al^{3+}浓度大幅提高，鱼类被毒害。随着径流流向低海拔地区，各种硅酸盐矿物风化反应消耗了 H^+，径流 pH 增加，氢氧化铝沉淀（Johnson et al. 1981a）。在其他地区，铝-有机复合物（不是三水铝石）的溶解作用调控着土壤溶液溶解态 Al^{3+}的浓度（Mulder and Stein 1994，Allan and Roulet 1994）。

4.3.3 阴离子吸附量

与温带土壤永久负电荷相比，热带土壤以铁和铝氧化物及水合氧化物为主，表面带可变电荷，电荷正负由土壤 pH 决定（Uehara and Gillman 1981，Sollins et al. 1988，Arai and Sparks 2007）。在酸性条件下，H^+和表面氢氧化物结合带正电荷（图 4.8）。实验条件下增加 pH，任一土壤样品会有一个零电荷点（zero point of charge，ZPC），即阳离子

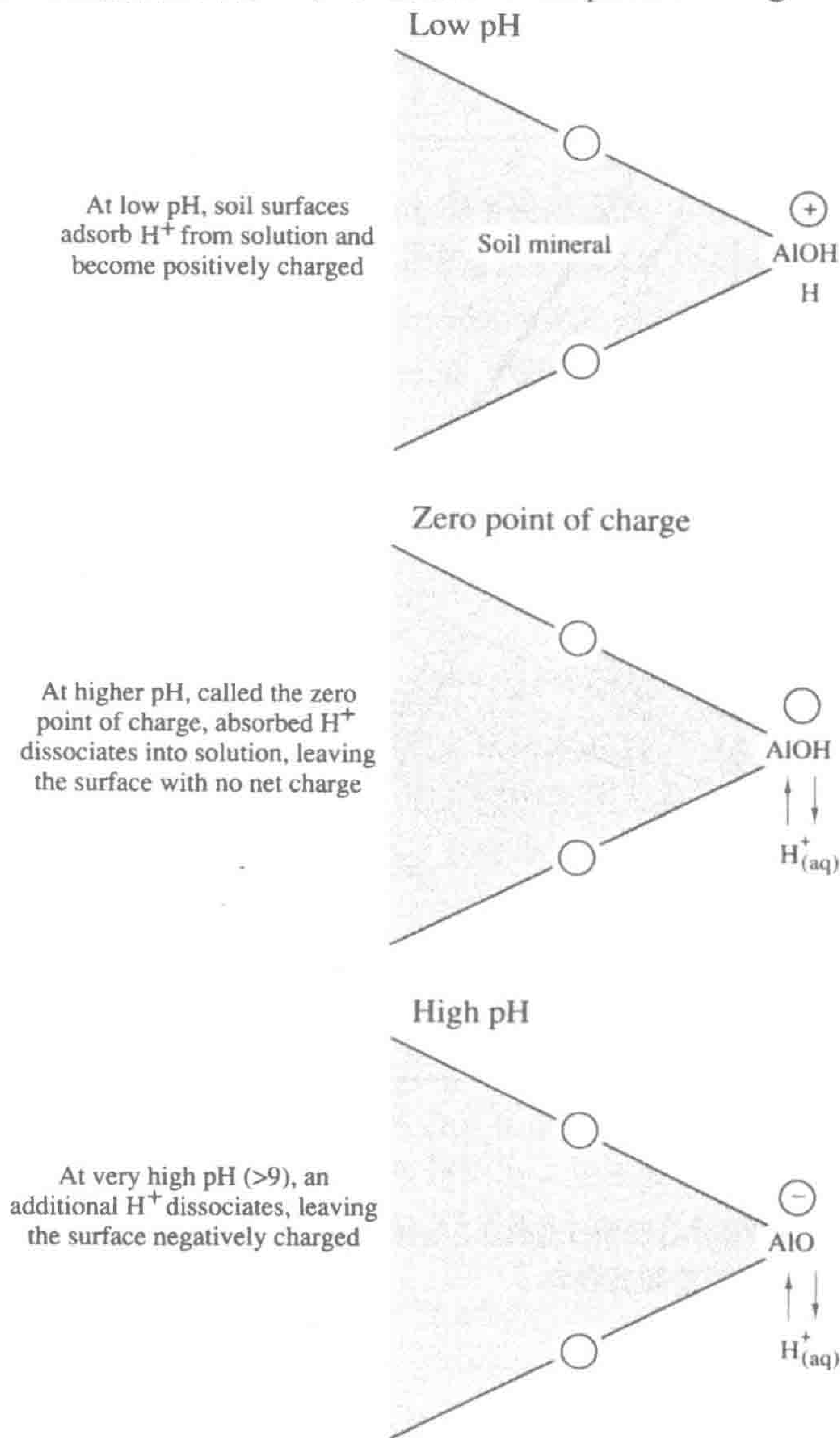


图 4.8 不同土壤溶液 pH 下铁和铝水合氧化物表面可变电荷的变化。

来源：Johson and Cole（1980）

图中文字：At low pH，soil surfaces adsorb H^+ from solution and become positively charged：在低 pH 时，土壤表面从溶液中吸附 H^+而带正电荷；

At higher pH，called the zero point of charge，absorbed H^+ dissociates into solution，leaving the surface with no net charge：当 pH 当达到零电荷点时，吸附的 H^+解吸进入溶液使土壤表面净电荷为零；

At very high pH（>9），an additional H^+ dissociates，leaving the surface negatively charged：在 pH>9 时，H^+进一步解离，土壤表面带负电荷。

和阴离子交换位点数量相等。在高 pH 条件下，这些土壤表现出阳离子交换能力。三水铝石的零电荷点为 pH 9.0，因此在大多数田间条件下，热带酸性土壤阴离子吸附能力（anion adsorption capacity，AAC）都非常高。

土壤组分间的这些反应无处不在，但层状硅酸盐矿物或土壤有机质零电荷点（ZPC）一般在 pH<2.0 时出现，因此，大多数情况下土壤阴离子吸附量很低（Sposito 1989，Polubesova et al. 1995）。土壤 ZPC 由其不同矿物和有机质混合物决定（Chorover and Sposito 1995）。哥斯达黎加热带土壤 ZPC 在 pH 4.0 左右时，是土壤有机质和三水铝石混合作用的结果（Sollins et al. 1988）。当铁、铝氧化物和水合氧化物在温带土壤剖面下层沉积时，温带土壤也具有一定的阴离子吸附量（Johnson et al. 1981a，1986a）。

弱晶态（无定形）Fe 和 Al 氧化物和水合氧化物（草酸可提取态）常具有较高的阴离子吸附量，相对于其晶态（连二亚硫酸盐可提取态）具有更大的表面积（Parfit and Smart 1978，Johnson et al. 1986a，Chorover et al. 2004）。一系列土壤对不同阴离子（包括酸雨硫酸根）的潜在吸附量与草酸可提取态 Al 呈正相关（Harrison et al. 1989，Courchesne and Hendershot 1989，MacDonld and Hart 1990，Walbridge et al. 1991）。

阴离子吸附能力遵循如下顺序：

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- \quad (4.12)$$

上述顺序很好地解释了热带土壤磷有效性较低的原因（Strahm and Harrison 2007）。Langmuir 模型常用来描述阴离子交换，在此模型中，吸持于土壤交换位点上的阴离子量与其在土壤溶液中的浓度呈函数关系（Travis and Etnier 1981，Reuss and Johnson 1986，Autry and Fitzgerald 1993）。磷、硫酸根和硒酸根（SeO_4^{2-}）被土壤强烈吸持，被称为专性吸附（specific adsorption）或者配位体交换吸附（ligand exchange），取代了矿物表面的羟基（—OH）官能团（图 4.9；Hingston et al. 1967，Guadalix and Pardo 1991，Bhatti et al.1998）。土壤吸附酸雨 SO_4^{2-} 会引起土壤 pH 升高、表层 ZPC 降低和阳离子交换量升高（Marcano-Martinez and McBride 1989，Davie et al.1991）。所有的这些阴离子同时也可被非专性吸附，为可逆反应，可改变其在土壤溶液中的浓度。

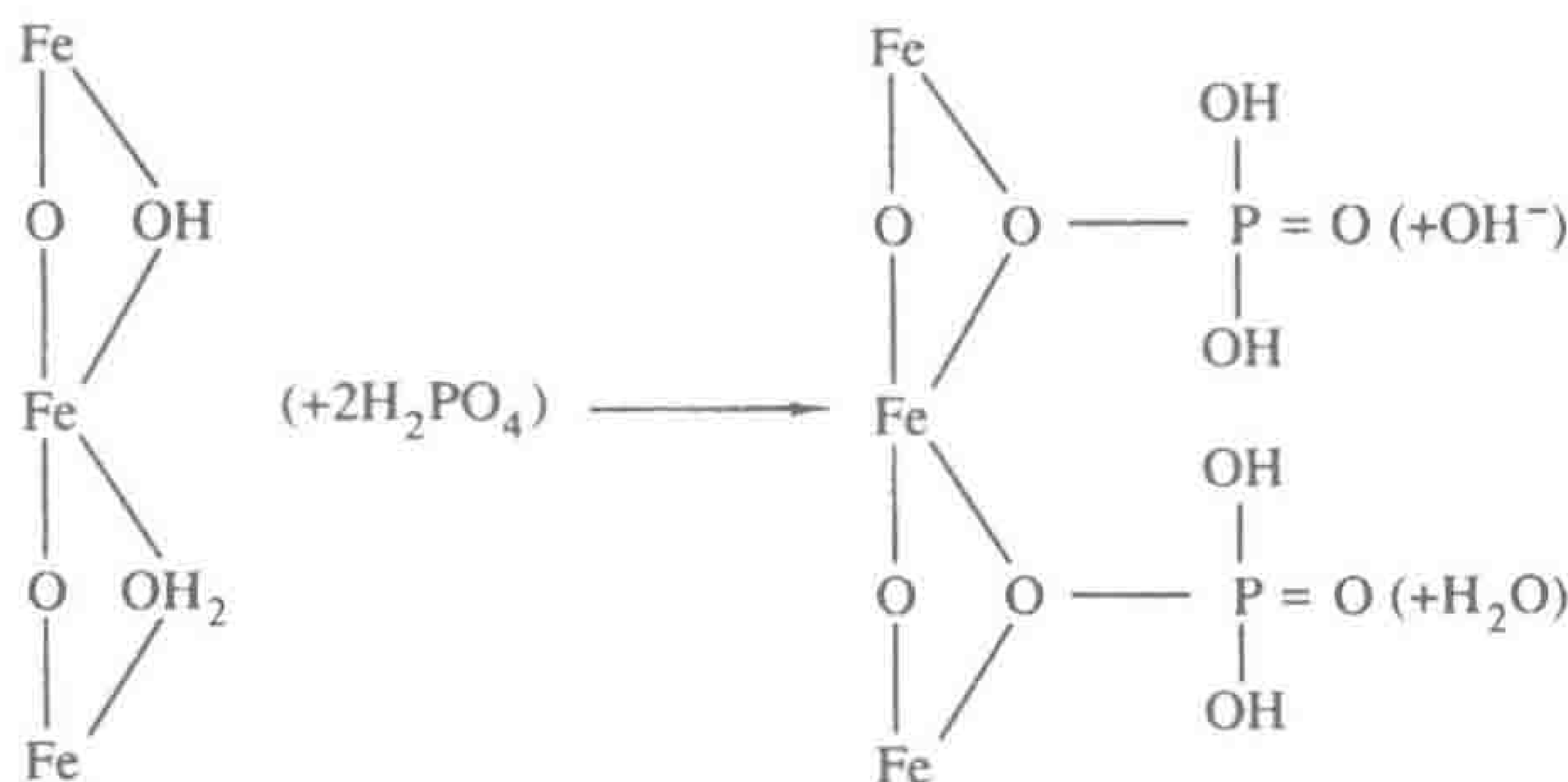


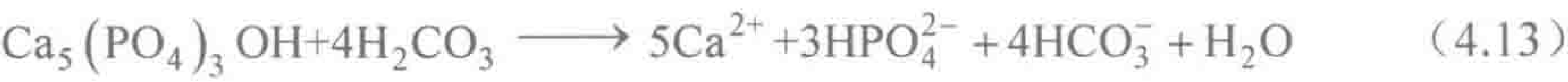
图 4.9　三氧化二铁对磷酸根的专性吸附，释放 OH 或 H_2O 到土壤溶液。
来源：Binkley（1986）

土壤阴离子吸附能力可被有机质抑制，尤其是有机阴离子可以吸附在 Fe 和 Al 矿物的反应表面（Johnson and Todd 1983，Hue 1991，Karltun and Gustafsson 1993，Gu et al.1995）。有机质含量高的土壤或土层的阴离子吸附效率要低于仅以 Fe 和 Al 氧化物及水合氧化物矿物为主的土壤。渗透水常携带 SO_4^{2-} 从有机质丰富的上层向深

层移动，SO_4^{2-}被 Fe 和 Al 矿物吸持（Dethier et al.1988，Vance and David 1991）。因此，阴离子吸附量取决于有机质对各土壤性质的影响：抑制 Fe 和 Al 矿物结晶以增强阴离子吸附能量（AAC），但占据阴离子交换位点而降低 AAC（Johnson et al.1986a，Kasier and Zech 1998）。

4.3.4 含磷矿物

由于磷（P）对植物的供应经常受限制，值得受到特殊的关注。磷灰石是唯一含磷量高的原生矿物，经碳酸饱和风化反应释放 P：



$$Ca_5(PO_4)_3OH+4H_2CO_3 \longrightarrow 5Ca^{2+}+3HPO_4^{2-}+4HCO_3^-+H_2O \qquad (4.13)$$

磷可被生物累积（有机态磷），但大量无机有效磷与土壤矿物反应以无效态沉淀。

如图 4.10 所示，土壤溶液 pH 7.0 左右时，磷有效浓度最高。在酸性土壤中，磷有

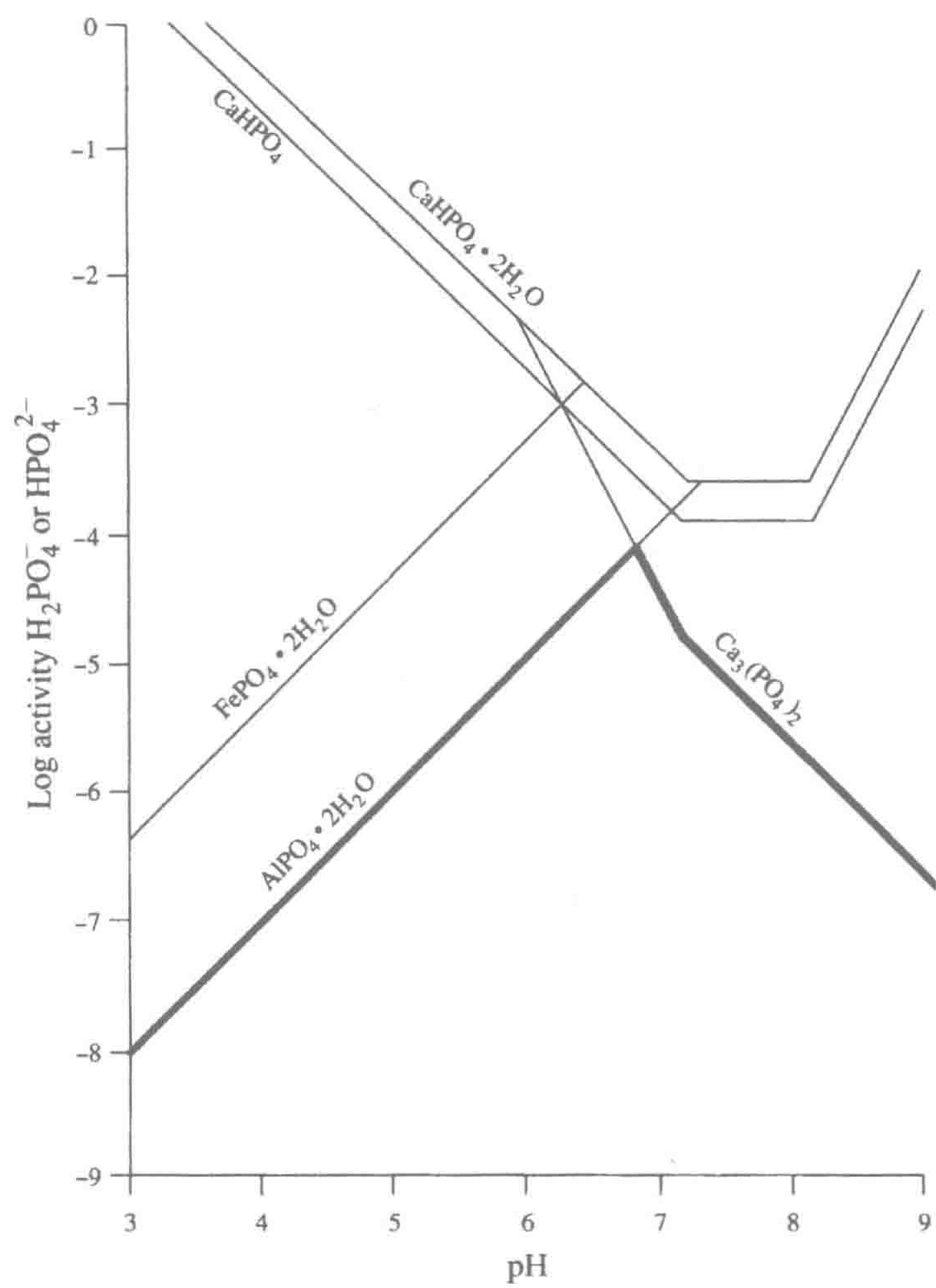


图 4.10 土壤溶液磷的溶解度与 pH 的关系。在低 pH 时，与 Al 发生沉淀决定了水溶态磷酸根的上限值（粗线）；在高 pH 时，与钙发生沉淀决定了磷酸根的上限值。pH 约为 7.0 时，磷有效性最大。

来源：改自 Lindsay and Vick（1977）

图中文字：Log activity $H_2PO_4^-$ or HPO_4^{2-}：$H_2PO_4^-$或 $H_2PO_2^-$活度对数值。

效性取决于与铁和铝的直接沉淀反应（Linday and Moreno 1960，Arai and Sparks 2007），而在碱性土壤中磷通常与含钙矿物产生沉淀（Cole and Olsen 1959，Lajtha and Bloomer 1988），因此导致植物最优生长的磷缺乏（Tyler 1994）。热带土壤中铁和铝氧化物对磷的固定是其有效性低的原因（Sanchez et al. 1982b，Smeck 1985，Agbenin 2003）。磷被吸附在铁和铝氧化物晶体内部时，被称为闭蓄态磷，不能被生物利用。

Walker 和 Syers（1976）图解了含磷灰石岩石风化过程中磷有效性的一般变化规律（图 4.11）。磷灰石很快风化，磷以各种形式存在，最终随径流损失导致系统总磷减少（Singleton and Lavkulich 1987a，Schlesinger et al.1998，Filipelli and Souch 1999，Selmant and Hart 2010）。非闭蓄态磷经各种反应吸附在土壤矿物表面，包括阴离子吸附。随着土壤发育，结晶态氧化物矿物逐渐积累，磷以闭蓄态积累。到风化和土壤发育后期，闭蓄态磷和有机磷是土壤磷的主要形态（Cross and Schlesinger 1995，Crews et al. 1995，Richardson et al. 2004，Yang and Post 2011）。在这一阶段，土壤剖面上层有效磷以有机磷为主，而深层土壤磷大部分被次生矿物吸附（Yanai 1992）。植物生长几乎完全依赖于凋落有机态磷的释放，即表层土壤磷的生物地球化学循环（Wood et al. 1984）。

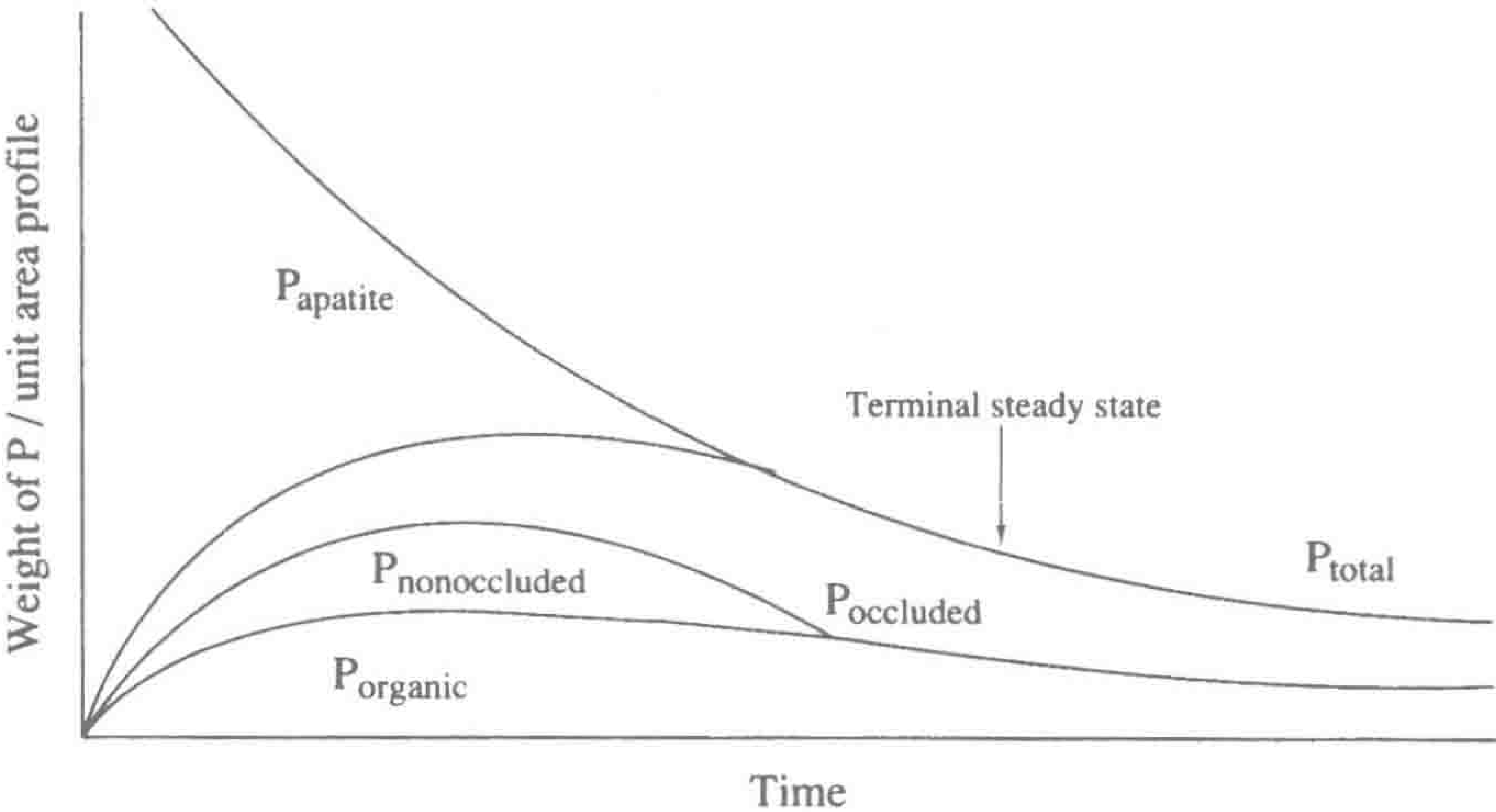


图 4.11　新西兰沙丘土壤发育过程磷形态转化。

来源：改自 Walker and Syers（1976）

图中文字：Weight of P/unit area profile：P 的权重/单位面积土壤剖面；$P_{apatite}$：以磷灰石形态存在的磷；$P_{nonoccluded}$：非闭蓄态磷；$P_{occluded}$：闭蓄态磷；$P_{organic}$：有机态磷；P_{total}：总磷；Terminal steady state：最终稳定形态。

从硅酸盐矿物风化可以看出，有机酸影响岩石风化过程中磷的释放。Jurinak 等（1986）解释了植物根系分泌草酸（$H_2C_2O_4$）怎样促进磷灰石风化而释放磷。在美国佛罗里达砂质土壤中，草酸含量与土壤磷有效性直接相关（图 4.12）。有机酸抑制 Al 和 Fe 氧化物结晶，从而减少闭蓄态磷（Schwertmann 1966，Kodama and Schnitzer 1977，1980），非晶态（无定形）氧化物吸附态决定土壤磷吸附容量（Walbridge et al.1991，Yuan and Lavkulich 1994）。

除此以外，有机酸可增加磷有效性，例如，草酸通过螯合和沉淀作用去除土壤溶液中的 Fe 和 Ca（Graustein et al. 1977，Welch et al. 2002，Wang et al. 2008）。菌根真菌（第 6 章）分泌和释放草酸解释了它们对高等植物磷营养的重要性（Bolan et al. 1984，Cromack

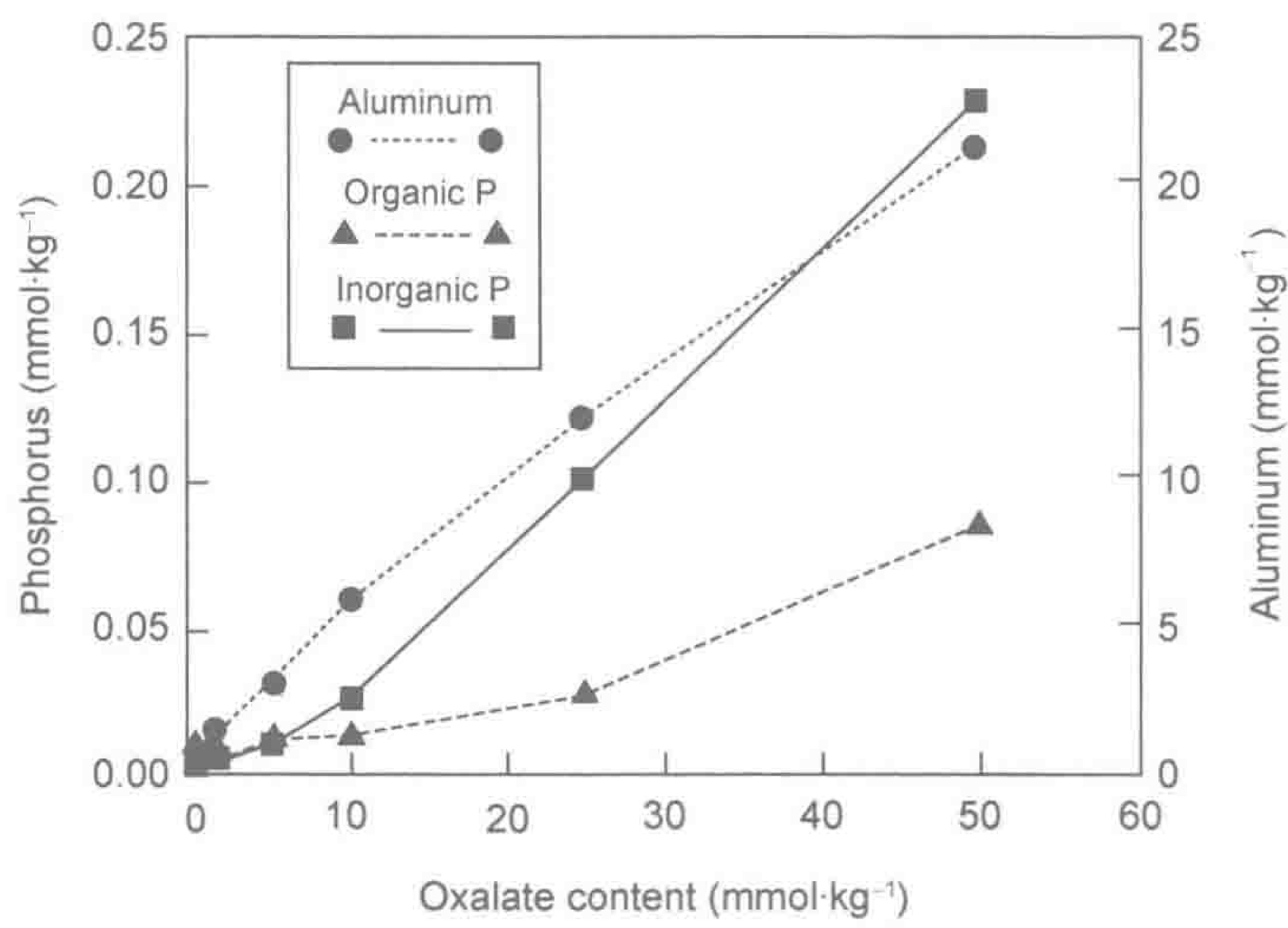


图 4.12 添加不同水平草酸对佛罗里达松林灰化淀积土壤无机 P、有机 P 和 Al 的释放。

来源：Fox and Commerford（1992a）。美国农学会授权使用。

图中文字：Phosphorus：磷；Oxalate content：草酸含量；Aluminum：铝。

et al. 1979）和真菌垫下磷有效性高的原因（Fisher 1972）。部分研究者认为真菌共生增加磷移动性是陆地植物得以繁衍的前提（第 2 章）。

4.4 土壤发育

土壤通常由多个土层或水平层组成，共同形成完整的土壤剖面或土体单元（pedon）。在不同气候条件下，岩石风化、水分运动和有机质分解等均影响土壤剖面发育。Jenny（1941，1980）指出，土壤剖面在气候、生物、地形、母质和时间等多要素相互作用下发育。如今，人类活动急剧地影响着不同地区土壤发育（Amundson and Jenny 1991，Richter 2007）。了解土壤不同土层的发育过程是理解陆地生物地球化学循环的基础。化学风化作用不但发生在剖面上层土壤中，也发生在底层碎裂岩石中。在本节中，我们将介绍森林、草地和荒漠的土壤发育。

4.4.1 森林

在森林中，有机质层（即枯枝落叶层或 O 层）非常容易与其下方的矿质土壤层区分。枯枝落叶层存在与否及其厚度呈年度变化，尤其在植物凋落物季节性显著的区域。热带森林中新鲜凋零物快速分解，地表几乎没有凋落物（Olson 1963，Vogt et al.1986）。另外，针叶林凋落物分解速率低，尤其是在北方地区，积成厚厚的枯枝落叶层，即所谓的粗腐殖质（mor），它与下方的矿质土壤可明显区分（Romell 1935）。北极多数地区均是淹水土壤，其根层区由有机质组成。这些泥炭土壤被称为有机土（histosols）。我们将在第 7 章介绍淹水有机土的特性。

上层矿质土壤被称为 A 层。经枯枝落叶层渗入的土壤水分往往携带了大量由微生物分解凋落物产生的有机酸（Vance and David 1991，Strobel 2001）。这些有机酸调控着 A 层土壤矿物风化作用。在 A 层下方收集的土壤溶液携带了风化反应产生的阳离子和硅酸

盐（表 4.2）。A 层中 Fe 和 Al 被枯枝落叶层下渗带来的富里酸和小分子有机酸螯合去除（Antweiler and Drever 1983，Driscoll et al. 1985，Zysset et al. 1999，Fuss et al. 2011）。矿物组分从 A 层损失被称为淋溶作用（eluviation），而与有机酸形成复合物的 Fe 和 Al 向下迁移的过程称为土壤灰化作用（podzolization）（Chesworth and Macias-Vasquez 1985，Lundstrom et al. 2000a）。

表 4.2　美国华盛顿州北部 175 年树龄冷杉林地的降水、土壤溶液和地下水的化学组成

溶液	pH	阳离子总量（$mEq\cdot L^{-1}$）	溶解态离子（$mg\cdot L^{-1}$）			全量（$mg\cdot L^{-1}$）	
			Fe	Si	Al	N	P
降水							
林冠上	5.8	0.03	<0.01	0.09	0.03	0.60	0.01
林冠下	5.0	0.10	0.02	0.09	0.06	0.40	0.05
枯枝落叶层	4.7	0.14	0.04	3.50	0.79	0.54	0.04
土壤							
15cm E	4.6	0.12	0.04	3.55	0.50	0.41	0.02
30cm Bs	5.0	0.08	0.01	3.87	0.27	0.20	0.02
60cm B3	5.6	0.25	0.02	2.90	0.58	0.37	0.03
地下水	6.2	0.26	0.01	4.29	0.02	0.14	0.01

来源：Ugolini et al.（1977），*Soil Science* 124：291-302。版权属于 Williams and Wilkins。

虽然灰化作用在世界各地土壤中广泛存在，但在亚北极地区（北方的）和冷温带森林地区，土壤灰化作用更强（Ugolini et al. 1987，De Kimpe and Martel 1976，Langley-Turnbaught and Bockheim 1998）。这些地区大多为针叶林覆盖，其凋落物富含酚类化合物和有机酸（Cronan and Aiken 1985，Strobel 2001）。在这些生态系统中，凋落物分解速率慢且不完全，大量有机酸从枯枝落叶层渗入到 A 层。土壤溶液 pH 可降至 4.0（Dethier et al. 1988，Vance and David 1991）。

当发生强烈的 Fe、Al 和有机质淋溶作用时，土壤 A 层下方有明显的浅色层（图 4.13）。该层有时被称为 A_e 或 E 层（淋溶层），由耐风化作用且在酸性条件下溶解度



图 4.13　瑞典北部 Nyanget 的 Svartberget 森林研究站土壤剖面中的 E 层（发白的）和 B 层。皮尺单位为分米。灰化作用的生物学作用表现为 Al 和 Fe 矿物从 E 层淋移，以有机酸结合态和氧化物淀积在 B 层。
来源：Lundstrom et al.（2000b）

较低的石英颗粒组成（Pedro et al.1978）。这一淋溶层诠释了生物在土壤发育过程中的重要性；在缺乏有机螯合作用时，风化产物 Fe 和 Al 累积，同时，Si 也是剖面上层土壤损失的主要成分。

土壤发育过程中，从 A 层和 E 层淋出的物质沉淀在下方 B 层（Jersak et al.1995，Langley-Turnbaugh and Bockheim 1998）。这一层被称为沉积层或淀积层（illuvial horizon），次生矿物在此层累积。粘土矿物捕获携带 Fe 和 Al 下移的可溶性有机化合物（Greenland 1971，Chesworth and Macias-Vasquez 1985，Cronan and Aiken 1985，Schulthess and Huang 1991，Jansen et al. 2005）。通常 Fe 氧化物和水合氧化物会先发生沉淀，Al 则会向剖面下层移动（Adams et al. 1980，Olsson and Melkerud 1989，Law et al. 1991a），然而，这一差异机制目前尚不清楚（Lundstrom et al. 2000a）。

强灰化土壤（灰土，spodosols）具有一个富含 Fe 和有机质的暗色特征灰化层（B_{hs}）。在新鲜母质中，灰化层发育需要 350~1000 年（Singleton and Lavkulich 1987b；Protz et al. 1984，1988；Barrett and Schaetzl 1992）。在新英格兰森林中，灰化层有机质积累降低了可溶性有机碳的地表水损失（McDowell and Wood 1984）。B 层大部分 Fe 和 Al 以结晶态氧化物存在（如 Fe_2O_3），但靠近根通道和有机质包埋的 Fe^{3+}可被还原成 Fe^{2+}而淋失（Fimmen et al. 2008；Dubinsky et al. 2010；Fuss et al. 2011）。磷可从灰色的 B 层移出（Chacon et al. 2006）。

在温暖气候下，凋落物分解作用较快，仅少量富里酸渗出 A 层，灰化作用强度减弱，E 层不明显（Pedro et al. 1978）。在大部分热带地区，凋落物分解作用较完全，几乎没有可溶性有机酸渗入土壤剖面（Johnson et al. 1977）。在缺少灰化作用下，土壤剖面上层 Fe 和 Al 不会发生螯合迁移；相反地，Fe 和 Al 会以氧化物或水合氧化物的形成淀积在风化作用区。除非通过植被循环，阳离子和 Si 随径流损失。灰化作用只能在热带地区发育自砂质母岩的少量土壤中发生（Bravard and Righi 1989）。

热带森林土壤可深达几米，这是由于这些土壤在没有干扰（如冰川运动）情况下发育了数百万年（Bikeland 1984）。在没有明显的淋溶和淀积作用土壤中，区分 A 层和 B 层非常困难。长时间强风化作用下，阳离子和 Si 可从整个土壤剖面中损失。大多数热带地区气候包括强降水，Si 溶解度随温度升高而增加（图 4.2）。许多热带土壤属于氧化土（oxisols），其土壤全剖面含大量的 Fe 和 Al 氧化物（Richter and Babbar 1991）。热带雨林洼地大部分土壤为酸性（Al 缓冲体系）、盐基阳离子含量低和贫瘠缺磷（Sanchez et al. 1982b）。在极端的条件下，这些土壤俗称砖红壤（laterite）。

可用于比较的土壤发育和灰化作用程度指标是土壤剖面 Si 与三氧化二物(Fe 和 Al）的比值（硅铝铁率，SiO_2/R_2O_3）（表 4.3）。在寒带森林土壤中，Si 相对不易移动，而 Fe 和 Al 会被迁移，使得 A 层具有很高的硅铝铁率。美国冰川作用地区的中度风化土壤次生矿物（如蒙脱石）累积，晶格 Si/Al 值决定了土壤的硅铝铁率，为 2~4。在高度风化的土壤中，硅铝铁率较低。根据美国东南部土壤的发育过程，较低硅铝铁率代表较老土壤，含有以 1∶1 型高岭石为主的次生矿物（图 4.14）。硅铝铁率在热带氧化土和极育土（ultisols）各发育层都较低，以高岭石和铁铝矿物为主。

表 4.3　不同气候区土壤 A 层和 B 层的硅/三氧化物（$Al_2O_3+Fe_2O_3$）比值（硅铝铁率）

区域	样地数	硅/三氧化物比（硅铝铁率）平均值		参考文献
		A 层	B 层	
寒带	1	12.0	8.1	Wright et al.（1959）
寒带	1	9.3	6.7	Leahey（1947）
寒温带	4	4.07	2.28	Mackney（1961）
暖温带	6	3.77	3.15	Tan and Troth（1982）
热带	5	1.47	1.61	Tan and Troth（1982）

注：寒带和寒温带土壤（特别是 A 层）由于 Al 和 Fe 下移具有较高的硅铝铁率。热带土壤因长期风化作用将 Si 从土壤剖面移除，使其具有较低的硅铝铁率，并且层间差异较小。

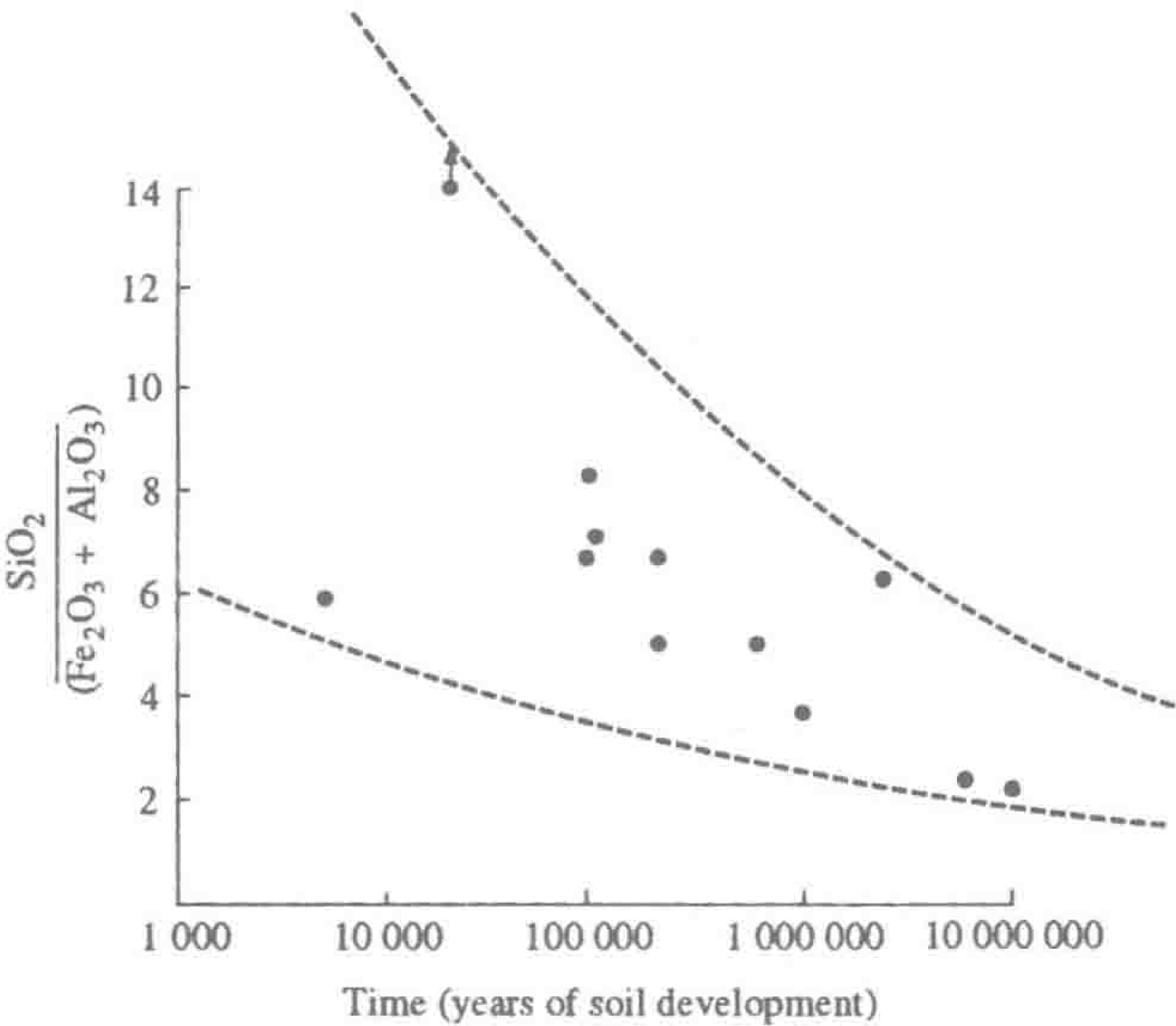


图 4.14　美国东南部长期发育土壤 SiO_2/R_2O_3 值（硅铝铁率）的时间变化（Markewitz and Pavich 1991）。
来源：根据 Markewitz et al.（1989）数据重新计算。
图中文字：Time（years of soil development）：土壤发育时间（年）。

C 层在 B 层下，由粗碎屑类土壤物质组成，有机质含量很少。碳酸饱和风化过程在 C 层占主导地位，可形成一层厚厚的腐泥土（Ugolini et al. 1977）。风化作用可达土壤剖面以下几百米的深度（Richter and Markewitz 1995），调控着地下水的化学特性。在波多黎各雨林中，土壤剖面上层几乎所有的 Al 经风化释放，河水 50%的 Si 则主要来自 C 层风化（Riebe et al. 2003）。从当地母质发育而来的土壤，其 C 层与母质具有相似的矿物学特性。相反，当母质来自于搬运沉积的物质，土壤 C 层与基岩的矿物学特性不一致。世界上最肥沃的农业土壤往往发育在搬运沉积的母质（如冰碛物、河漫滩沉积物和火山灰）上。

土壤在广阔的地理区域呈连续梯度分布。例如，相同地理区域落叶林和针叶林土壤灰化作用程度呈梯度变化（Stanley and Ciolkosz 1981，De kimpe and Martel 1976）。陡坡区土壤剖面发育由于受滑坡和其他机械风化过程影响，通常是不连续的。冲积平原及其他有火山灰沉降物的土壤会有“燃烧”层（Dahlgren et al. 1999）。在刚受干扰区域，土

壤往往很少或者没有剖面发育，分别被称为始成土和新成土。有一点必须明确的是，土壤剖面发育要比地上植被的改变慢得多。

土壤剖面发育同样也会受人类活动影响。在美国东南部山地区域，枯枝落叶层直接覆盖于林地土壤 B 层，其 A 层在过去的农业生产活动中被侵蚀损失。在美国东北部，森林灰化土受到酸雨的直接影响。在高海拔区域，渗入枯枝落叶层和 A 层的酸性物质不再以有机酸或碳酸为主，取而代之的是如 H_2SO_4 的“强”酸（第 13 章）。在土壤正常酸度下时，Al 以有机螯合态移动并淀积在 B 层。而在当今高酸度条件下，Al 以具有潜在毒性的 Al^{3+}移动，经土壤剖面底部进入水体，以 SO_4^{2-}作为平衡阴离子（图 4.7；Johnson et al. 1972，Cronan1980，Reuss et al. 1987），全球化学风化速率得以提高。值得庆幸的是，随着 20 世纪 90 年代初《空气净化法案》的实施，酸和 SO_4^{2-}的沉降、Al^{3+}的流失已开始下降（Palmer and Driscoll 2002，Clow and Mast 2002，Likens et al. 2002）。

4.4.2 草地

与降水量远大于蒸发量并为土壤淋溶和径流提供充足水分的森林生态系统相比，草地土壤在相对干旱的条件下发育。化学风化产物不能快速在土壤剖面中淋溶，土壤盐基饱和度高，呈 pH 中性。大量的 Ca 和其他阳离子在土壤剖面上层絮结[①]粘土矿物和富里酸（Oades1988），从而限制土壤灰化作用及风化产物的向下运输。除非土壤剖面上层 Ca 被全部淋失，草地土壤发育通常很少形成富含粘土层或 B_t 层。总之，草地土壤化学风化和灰化作用的强度要远低于森林土壤（Madsen and Nornberg 1995）。

横跨美国中部地区的横断面很好地展示了草地土壤的发育梯度。年均降水量从密西西比河河谷的高草草原向西至落基山山脚的矮草草原逐渐降低。Honeycutt 等（1990）发现土壤剖面厚度（剖面中粘粒含量达到峰值的深度）沿着年均降水梯度由东向西逐渐下降（图 4.15）。沿着这一梯度，土壤盐基饱和度、pH 及 Ca 含量则增加（Ruhe 1984，Gunal and Ransom 2006）。在非洲东部热带草原，随年均降水梯度减少方向呈现相似的趋势（Scott 1962）。在美国大平原西部，由于有限的土壤剖面淋溶作用，Ca 以 $CaCO_3$ 沉淀，在土壤剖面底部形成含钙层（B_k 层），俗称钙质层（caliche）。

草原特有的气候模式导致其与森林相比，植物的年生长率较低，进入土壤的植物凋落物也少得多。然而，由于可利用水分限制，有机质分解速率低，草地土壤储存着大量的有机质（第 5 章）。大部分温带草地土壤为软土（mollisols），表层土壤具有丰富的有机碳和很高的盐基饱和度。

如同森林生态系统一样，由于当地母质和山坡位置的不同，草地土壤性质具有一定的地域性。Schimel 等（1985）的研究表明物质向坡下移动如何形成坡地薄层土壤，并在洼地累积有机质和氮。同样，Aguilar 和 Heil（1988）发现发育自砂岩的草地土壤比发育自细颗粒母质（如含有较多粘土矿物的页岩）的土壤含有更少的有机碳、氮和总磷。有机态磷在砂岩发育土壤中比例很高。这些土壤性质的不同强烈地影响当地草

---

① 物质以胶体形态形成不溶的团聚体的过程被称为絮结作用，通常为亲水表面电荷中和反应。

原生产力。

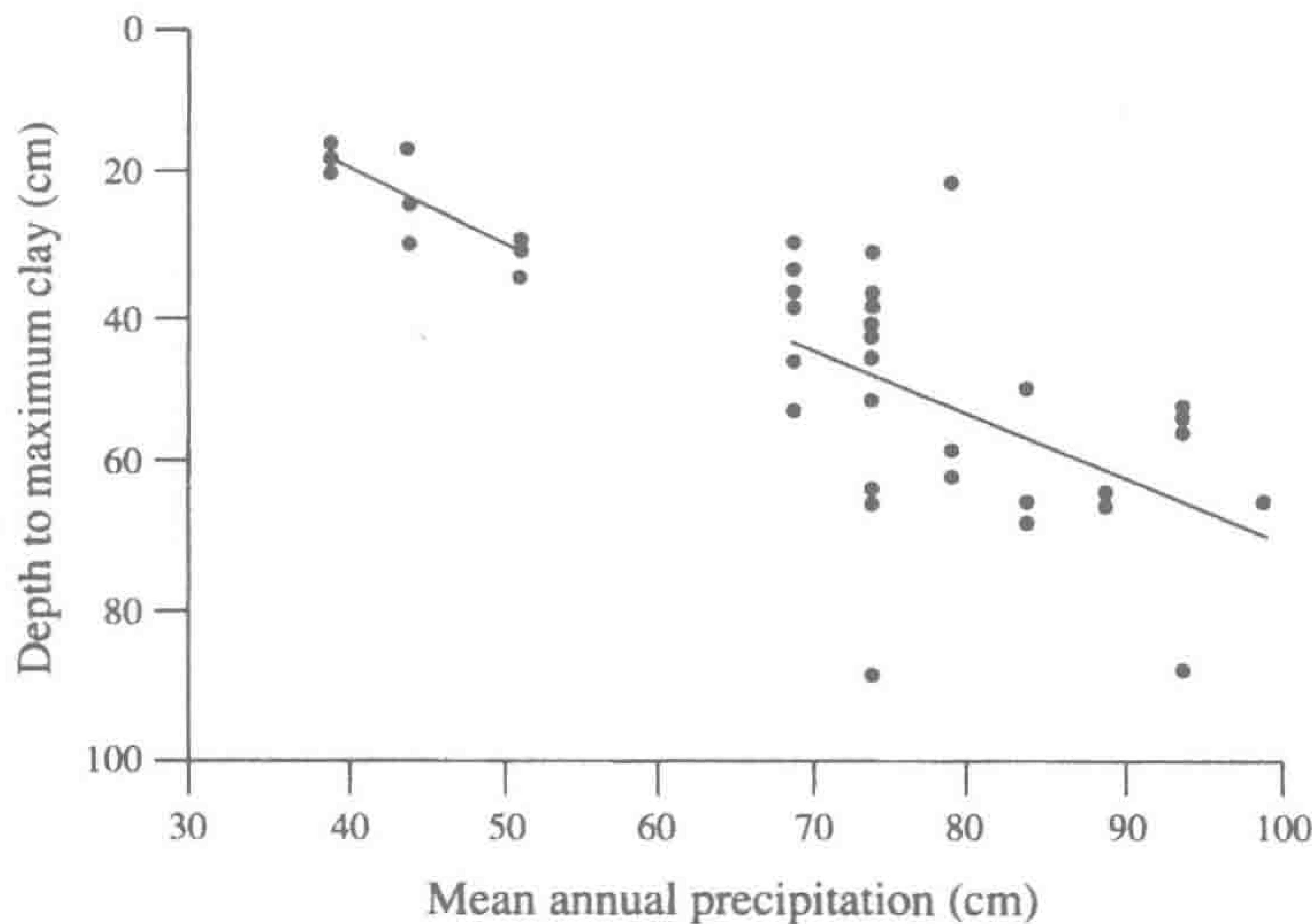


图 4.15　由东向西横穿美国大平原，土壤剖面粘土含量达到峰值的深度（风化和土壤发育的指标）随年均降水量降低而降低。

来源：Honeycutt et al.（1990），美国农学会授权使用。

图中文字：Depth to maximum clay：至粘土含量峰值的深度；Mean annual precipitation：年均降水量。

4.4.3　沙漠

根据草地土壤随干旱程度不断增加的发育趋势，可以预见极端干旱沙漠的土壤发育。沙漠土壤通常含有粘土矿物和来自风积尘累积的粘土层，看似曾有一定程度的风化作用发生（Singer 1989，Reheis and Kihl 1995）。实际上，沙漠土壤发育速率非常缓慢，受制于土壤剖面中有限的风化作用和淋溶作用。即使是有限的风化强度和径流，由于大气沉降，众多沙漠土壤在物质收支上也表现为净收入（Ewing et al. 2006，Michalski et al. 2004a，Schlesinger et al. 2000）。

尽管沙漠中化学风化作用十分有限，仍有少量水分入渗土壤，在土壤剖面垂直方向和在景观单元水平方向运送物质。当水被植物体吸收利用时，溶质发生沉积。发育良好的沙漠土壤含有 $CaCO_3$ 层，代表了沙漠土壤的发育过程和胶结作用（cementation）（Gile et al. 1996）。当沙漠土壤具有清晰的土层时，被称为干旱土（aridisols）（Dregne 1976）。

由于沙漠土壤中 $CaCO_3$ 沉积与植物根系呼吸作用释放的 CO_2 保持平衡，



$$2CO_2+2H_2O \longrightarrow 2H^+ +2HCO_3^- \tag{4.14}$$



$$Ca^{2+}+2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3\downarrow +H_2O+CO_2 \tag{4.15}$$

碳酸根携带碳同位素指纹，利用碳同位素可追踪光合作用（第 5 章），同时作为历史气候和植被变化的指标（Quade et al. 1989a）。尽管沙漠土壤发育过程看起来是由非生物过程决定的，但植物根系（Schlesinger 1985）和土壤微生物活性的季节性变化影响着 $CaCO_3$ 沉积和土壤发育等其他方面。例如，在沙漠灌木丛覆盖下，土壤 $CaCO_3$ 沉积受土壤溶液中溶解态有机质抑制（Inskeep and Bloom 1986，Reddy et al. 1990，Suarez et al. 1992），其富钙层在土壤剖面的更深处出现。

沙漠 $CaCO_3$ 层的深度与年均降水量和土壤剖面的湿度直接相关（Arkley 1963）。在 $CaCO_3$ 层之下，可能会发现 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$（石膏）或者 NaCl 为主的土层，表明这些盐类具有较高的溶解度和存在向下迁移（Yaalon 1965，Marion et al. 2008）。同样的现象在景观尺度上亦可发现，Na、Cl 和 SO_4^{2-} 被流失到盆地低洼的间歇湖中，而 Ca 则残留在坡地土壤中（Drever and Smith 1978，Eghbal et al. 1989，Amundson et al. 1989a）。

虽然植被稀疏覆盖，但沙漠生态系统中众多养分循环均由生物调控。沙漠灌木通过其发达根系从很大面积范围吸收养分，并在其冠层下土壤累积凋谢有机物。这些沙漠“肥沃岛屿”中绝大多数 N、P 及其他元素的年度周转受生物地球化学过程调控（Schlesinger et al. 1996，Titus et al. 2002）。

4.4.4 土壤发育模型

土壤剖面发育的过程可以被模型模拟。土壤化学模型包括本章前面已讨论的风化反应，以及土壤溶液与矿物之间阳离子和阴离子交换的平衡常数（Furrer et al. 1989）。根据模拟时间尺度，土壤化学模型通常以日或年降水量入渗土壤剖面，且入渗溶液和土壤矿物间达到溶解平衡。土壤剖面水分损失通过估算土壤表面蒸发量、植物吸收及入河径流等得到。用于预测土壤剖面发育和计算酸雨引起林地土壤可溶性组分损失的土壤过程模型已被建立（Reuss 1980，Cosby et al. 1985，1986，David et al. 1988）。

Marion 等（1985）构建用于模拟干旱区土壤长期发育的 CALDEP 模型，在该模型中以日降水量入渗土壤剖面，模拟入渗溶液与碳酸盐的生物地球化学平衡。植物根系呼吸作用被明确地包含在计算中，并包括其季节性变化和随土壤深度的变化。植物也通过蒸腾作用调控着土壤表面水分的损失。模拟结果表明，由粗质地母质发育土壤允许大量水分入渗，使 $CaCO_3$ 层在土壤剖面较深部位出现，当植物根系呼吸作用呈季节性变化时，生长季节土壤 CO_2 分压高。

以现有气候条件确定降水量和蒸发量参数，该模型模拟了 500 年土壤剖面发育过程（图 4.16）。模型预测的 $CaCO_3$ 层平均深度显著浅于美国亚利桑那州 16 个沙漠土壤的实际观测深度。当模型以最近一次更新世冰期盛行冷湿气候条件为参数时，$CaCO_3$ 层预测深度与野外观测值十分吻合。

这样的气候条件造成更多土壤水分入渗和更低的土壤表面蒸发速率。这些模型仅能很好地模拟使用的数据，很少有模型能明确确定各过程的重要性。然而，模型对于发展不同假说和组织研究重点十分有用。CALDEP 模型认为大多数 $CaCO_3$ 层形成于更新世，当时沙漠降水量要显著高于现在，这与众多沙漠土壤碳酸盐年龄一致（Schlesinger 1985）。在美国西南部，大多数富钙层年龄＞10 000 年，其 $CaCO_3$ 累积速率为 1.0~5.0 $g \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$，主要来自大气沉降的富钙矿物在土壤剖面的向下迁移（Schlesinger 1985，Capo and Chadwick 1999，Van der Hovern and Quade 2002）。

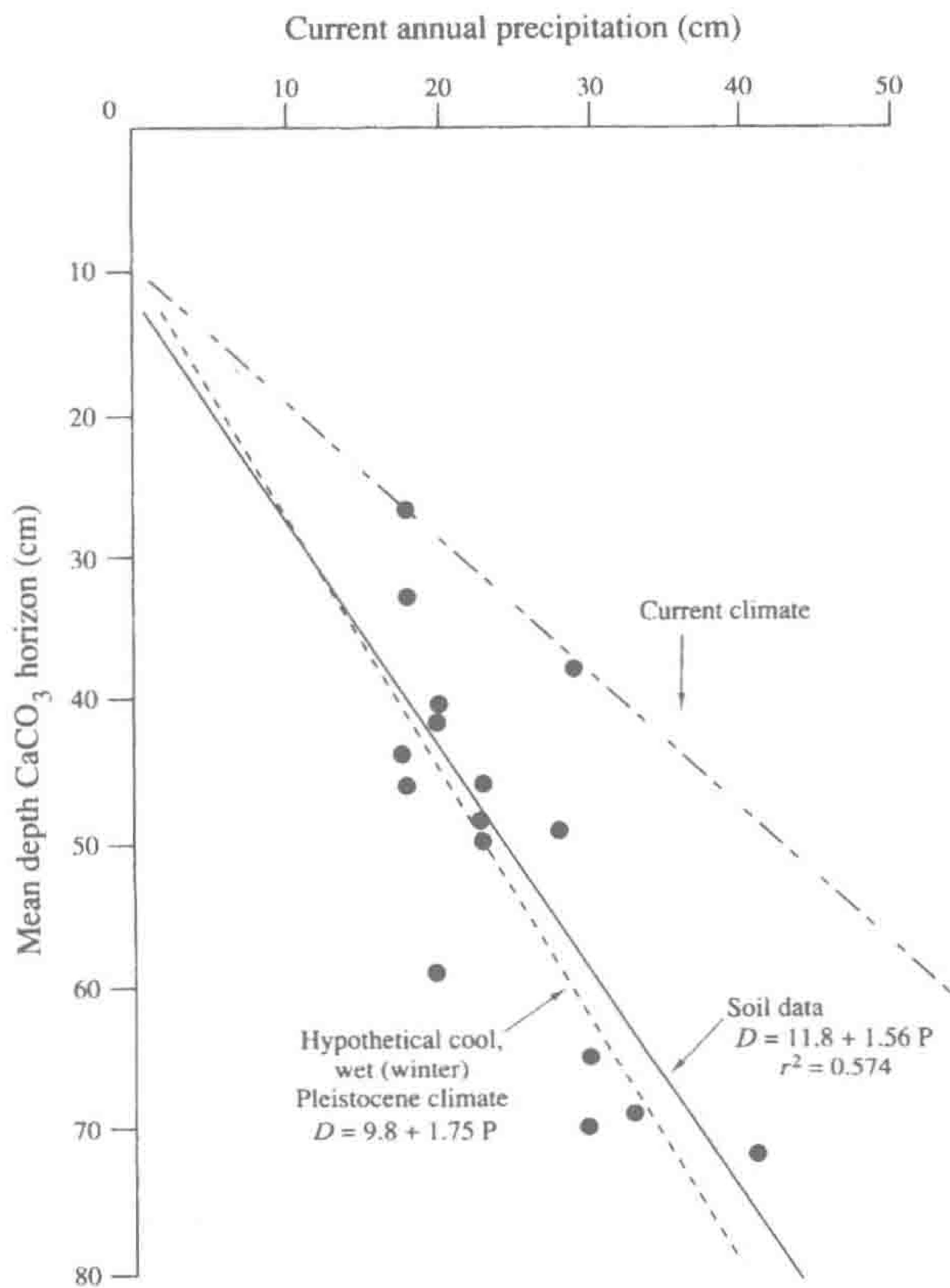


图 4.16　美国亚利桑那州沙漠土壤 $CaCO_3$ 层埋深与年均降水量关系。虚线（dashed line）指基于当今降水模式的 CALDEP 模型预测。实线（solid line）是野外实验观测深度的最佳模拟。点线（dotted line）基于最近一次冰川时期气候的模拟预测。

来源：改自 Marion et al.（1985）

图中文字：Mean depth $CaCO_3$ horizon：$CaCO_3$ 层平均深度；Current annual precipitation：当今年降水量；Hypothetical cool, wet（winter）Pleistocene climate：理论冰川冷湿气候（冬季）；Soil data：土壤数据；Current climate：当今气候。

4.5　风化速率

针对岩石风化和土壤发育的研究是很难开展的，这是由于相关过程非常缓慢，同时，不干扰相关化学反应进行土壤剖面取样是不可能的。然而，对风化作用的估算需对当地流域生物地球化学的充分了解，尤其生命必需元素均来自于下层岩石（第 6 章）。通常我们推算风化速率需知道哪些组分残留在土壤剖面中、哪些组分经河水损失。通过对河流可溶性组分和悬浮组分的估算，我们可以计算为陆地和海洋生物圈提供营养元素的全球化学风化速率。

4.5.1　化学风化速率

河流中可溶性离子浓度的变化与河水流量、河水来源及化学风化相关（Johnson et al. 1969，Maher 2011）。在一个简单的地球化学体系中，我们预测河水离子浓度在低流量时最高，这是由于大部分水来自于土壤剖面中与不同岩石风化作用和离子交换反应平衡后的土壤水。随着河水流量的增加，我们预测河水离子浓度降低，这是由于来自降雨和

地表径流的水很少或者没有与矿质土壤达到平衡。这一简单地球化学模型常用于解释河水中主要离子（Ca、Mg、Na、Si、Cl、SO_4^{2-}和 HCO_3^-）行为，这些离子易溶于水并具有生物有效性（Meyer et al. 1988）。

在降雨或季节性洪水期，水位上涨时河水水溶性离子浓度通常高于消退期（Whitfield and Schreier 1981，McDiffett et al.1989）。这一现象被称为"迟滞现象（hysteresis）"，是由于初期降水或洪水将低流量时土壤孔隙积累的高浓度离子冲刷出来所致。不是所有离子都呈现一致的迟滞效应，在计算流域水溶性离子年度流失量时，每日流失量为每日河水流量乘以河水离子浓度，365 天总和即为年度流失量。

即使对大流量时浓度较低的元素来说，其在河流高流量年份从汇水景观中流失的量是最大的（图 4.17）——也就是说，流量的增加超过了可溶性物质的预期稀释效应。与一个大尺度的地理空间比较，汇水区径流有限的河流，其河水离子浓度是最高的，但大径流河流的离子总流失量则更大（例如，图 4.18；Bluth and Kump 1994，Gaillardet et al. 1999）。

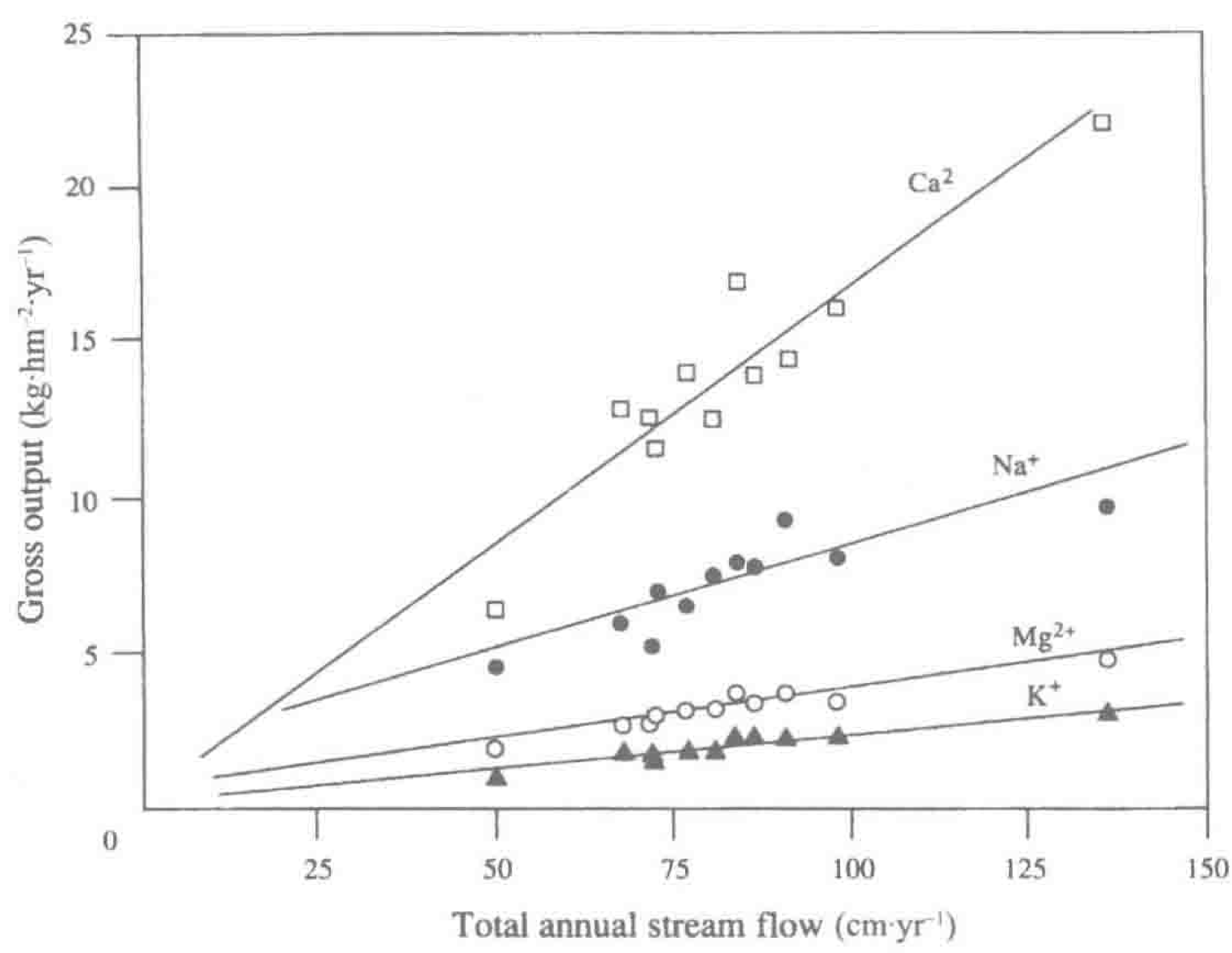


图 4.17 美国新罕布什尔州哈伯德布鲁克实验林不同年份河水流量与主要阳离子年度流失量的线性关系。
来源：Likens and Bormann（1995a）
图中文字：Gross output：总输出量；Total annual stream flow：年度河流总流量。

Jennings（1983）报道了新西兰石灰岩地区径流量增加对 Ca 和 Mg 的稀释作用，但从夏季到冬季其稀释曲线斜率变化较小，这是由于夏季植物根系活跃的呼吸作用导致石灰岩风化作用增强（Laudelou and Robert 1994）（夏季径流量大于冬季——译者注）。植物通过吸收其所需营养元素也调控着河水化学性质。在大部分地区，植物必需养分（如钾和硝态氮）浓度与河水流量没有相关性，这是因为这些元素受微生物活性和植物根系吸收调控（Lewis and Grant 1979，Feller and Kimmins 1979，McDowell and Asbury 1994）。在美国新罕布什尔州的落叶林中，河水钾和硝态氮最低浓度出现在生物需求量最大的夏季低流量时期（枯水期）（Johnson et al. 1969，Likens et al. 1994）。

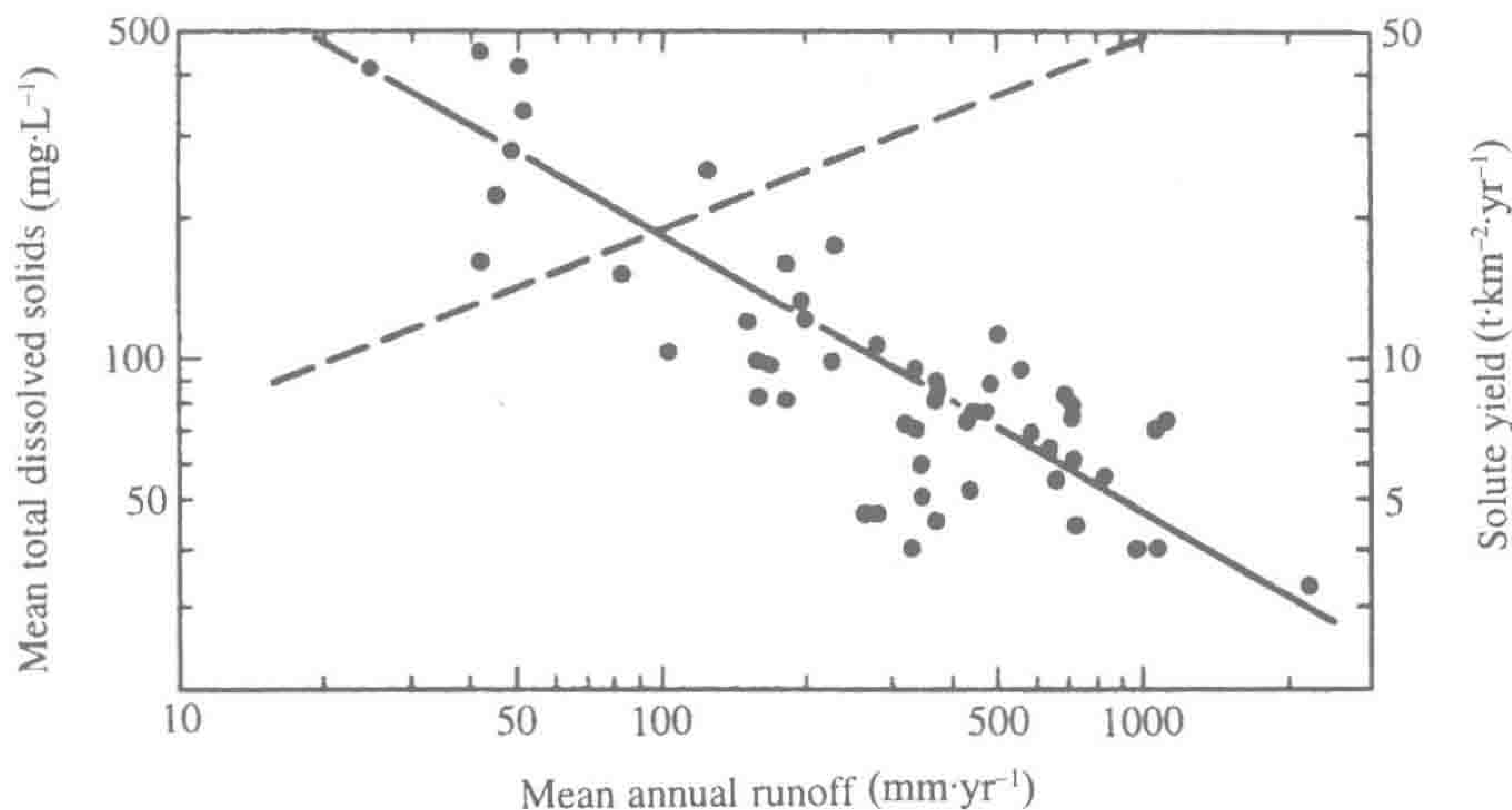


图 4.18　肯尼亚不同河流可溶性固形物总浓度（实线）和水溶性物质的年流失量（虚线，未显示数据）的变化与年均径流量的线性关系。

来源：Dunne and Leopold（1978），Springer-Verlag 授权使用。

图中文字：Mean total dissolved solids：平均总可溶性固形物；Solute yield：溶质产量；Mean annual runoff 年均径流量。

植物吸收必需营养元素和土壤矿物吸持阳离子使利用河水离子浓度计算短期化学风化速率复杂化（Taylor and Velbel 1991，Gardner 1990）。然而，阳离子最终的流失解释了土壤发育过程中土壤盐基饱和度和 pH 下降的原因（Bockheim 1980）。陆地生态系统水溶性组分损失量代表了化学风化产量和构成景观组成的化学剥蚀作用。

已知的计算化学风化速率的尝试之一始于 1963 年，Gene Likens、Herbert Bormann 和 Noye Johnson 等当时定量计算了美国新罕布什尔州哈伯德溪森林的化学平衡（Likens and Bormann 1995a）。该地区由众多具有不透水基岩的流域组成，没有明显的入渗作用进入地下水。这些研究者认为，如果把大气沉降的化学元素部分从其河流流失量中减去，该差值为岩石风化作用的年释放量。他们用以下方程来计算岩石风化速率：

$$\text{风化量}=\frac{\text{河水Ca流失量}-\text{Ca大气沉降量}}{\text{母质Ca含量}-\text{土壤残余Ca量}} \tag{4.16}$$

用该方程式计算其他造岩元素的风化量存在很大差异（表 4.4）。根据河水 Ca 和 Na 监测值应用该方程计算得到的风化速率要高于以 Mg 和 K 计算的风化速率。Johnson 等（1968）认为，这是由于后两种元素在土壤次生矿物（伊利石和蛭石）中累积所致。另外，树木吸收必需元素并储存在长寿命组织（即树木生长）中，暂时减少部分元素流失到河水中（Taylor and Velbel 1991，详见第 6 章）。

表 4.4　利用阳离子元素的河水流失量及其在矿物中的浓度计算原生矿物风化速率

元素	年净流失量（$kg·ha^{-1}·yr^{-1}$）	岩石浓度（$kg·kg^{-1}$ 岩石）	土壤浓度（$kg·kg^{-1}$ 土壤）	岩石风化计算值（$kg·ha^{-1}·yr^{-1}$）
Ca	8.0	0.014	0.004	800
Na	4.6	0.016	0.010	770
K	0.1	0.029	0.024	20
Mg	1.8	0.011	0.001	180

来源：Johnson et al.（1968）

计算风化速率对估算流域 Cl 和 Si 收支平衡非常有用。在大多数情况下，大气 Si 沉降微乎其微，而化学风化作用是河水 Si 的唯一来源，因此，河水 Si 含量是净化学风化速率的一个指数（图 4.2）。相反的，岩石 Cl 含量很少。河水中几乎所有 Cl^- 都来自大气，生态系统中生物活动或地球化学反应对 Cl 几乎没有阻挡（Lovett et al. 2005，Oberg et al. 2005）。氯收支平衡通常作为流域水文收支的精准指标（Juang and Johnson 1967，Svensson et al. 2012）。

美国哈伯德河实验林地河水 Ca、Mg、K、Fe 和 P 元素主要来自岩石风化释放，而岩石中含量较少的 Cl、S、N 则主要来自大气沉降（表 4.5）。在不受区域性酸雨影响的林地，大气 S 沉降比例要低于哈伯德河实验林（如 Mitchell et al. 1986）。已有大量的流域研究允许对一系列生态系统进行相似的风化速率计算（表 4.6；Likens and Bormann 1995b，Henderson et al. 1978，Feller and Kimmins 1979，Vebel 1992）。

表 4.5 美国哈伯德河实验林元素输入和输出比例

	输入（%）		输出占输入的百分比（%）
	大气	风化作用	
Ca	9	91	59
Mg	15	85	78
K	11	89	24
Fe	0	100	25
P	1	99	1
S	96	4	90
N	100	0	19
Na	22	78	98
Cl	100	0	74

来源：Likens et al.（1981）

表 4.6 不同流域森林生态系统主要离子、可溶性二氧化硅和悬浮颗粒物的净迁移量（输出减去大气沉降）

流域特征	委内瑞拉考拉河	西非甘比亚河	美国马里兰州凯托克廷山河	美国新罕布什尔州哈伯德河
面积（km^2）	47 500	42 000	5.5	2
降水量（cm）	450	94	112	130
植被	热带	稀树草原	温带	温带
净水溶态迁移量（$kg \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$）				
Na	19.4	3.9	7.3	5.9
K	13.6	1.4	14.1	1.5
Ca	14.2	4	11.9	11.7
Mg	5.7	2	15.6	2.7
HCO_3^-	124	23.3	78.1	7.7
Cl^-	−1.4	0.6	16.6	−1.6
SO_4^{2-}	1.5	0.4	21.2	14.8
SiO_2	195.7	15	56.1	37.7
总运输量（$kg \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$）	372.7	47.6	220.9	80.4

来源：修改自 Lemis et al.（1987），Springer 授权使用。

经河水流失的各种元素年损失总量可以作为一个化学风化作用的指标。比较全球各生态系统可以发现，化学剥蚀作用随径流增加而增强（图 4.2）。在表 4.6 列出的流域中，总水溶性迁移量为 47.6~327.7 $kg·hm^{-2}·yr^{-1}$，同时，Alexander（1988）在不同气候带 18 个未受干扰生态系统中发现化学剥蚀强度为 20~200 $hm^{-2}·yr^{-1}$。通常，计算得到的风化速率存在显著的地域差异（Nezat et al. 2004，Schaller et al. 2010），但从全球来看，河流每年输送约 $4×10^{15}$g 水溶性物质进入海洋，以地球陆地表面计相当于 267 $kg·hm^{-2}·yr^{-1}$（详见后续表 4.8）。

在大多数硅酸岩地区，经河水流失的元素量与其基岩含量有关，如以下排序：

$$Ca>Na>Mg>K>Si>Fe>Al \tag{4.17}$$

但这一排序受基岩组成特征和土壤剖面次生矿物的影响（Holland 1978，Harden 1988，Hudson 1995）。这一排序反映了 Ca-和 Na-硅酸岩易被风化，并且次生矿物对 Ca 和 Na 固持作用有限。个别河流元素组成可能与这一排序差异很大，主要决定于局地条件。例如，碳酸岩地区河流汇水区富含 Ca^{2+}和 HCO_3^-（Laudelout and Robert 1994），而蒸发岩（evaporite）矿物裸露地区河水中可能含有高浓度的 Na^+、Cl^-和 SO_4^{2-}（Stallard and Edmond 1983）。通常，Fe 和 Al 以较稳定的氧化物和水合氧化物沉积在土壤剖面下层（Chesworth et al. 1981，Olsson and Melkerud 2000，Lichter 1998）。

因为温带森林土壤以带有永久负电荷的粘土矿物为主，阳离子损失量决定于阴离子有效性，阴离子“携带”阳离子经土壤剖面进入河水（Gorham et al. 1979，Johnson and Cole 1980，Terman 1977，Christ et al. 1999）。通常情况下，土壤水分的主要阴离子是碳酸氢根（HCO_3^-），因此，植物根系和土壤生物的活性调控着化学风化和河水化学组成。委内瑞拉雨林中河水高浓度的 HCO_3^-（表 4.6）反映了碳酸饱和风化作用对热带生态系统的重要性（参考图 4.3 和图 4.4）。委内瑞拉雨林河水中阳离子和硅的总迁移量亦很高，与我们对热带气候地区快速化学风化的预测相一致（图 4.2）。在第 6 章，我们将会探讨在外部干扰下（比如森林砍伐）NO_3^-（易移动阴离子）有效性增加如何影响阳离子的流失（图 6.12）。

在美国东北部和欧洲大部分地区，由于酸雨输入大量的 H^+和 SO_4^{2-}，土壤盐基阳离子流失量在近年来呈现增加趋势（Tamm and Hallbacken 1986，Sjostrom and Qvarfort 1992，Wright et al. 1994，Fernandez et al. 2003，Lapenis et al. 2004，Blake et al.1999，Warby et al.2009）。一部分阳离子损失是通过阳离子交换作用，而另一部分则来源于强酸影响下化学风化速率的提高（Miller et al. 1993，Likens et al. 1996）。以 SO_4^{2-}作为平衡阴离子，阳离子可从土壤迁移到河水中。与此相反，美国东南部高度风化的土壤具有更高阴离子吸附容量，SO_4^{2-}被土壤矿物吸持而不能作为可移动阴离子，使酸雨对该地区土壤阳离子流失量的增加并不显著（Reuss and Johnson 1986，Harrison et al. 1989，Cronan et al. 1990）。Johnson 等（1981a）发现在一座建于 1890 年房子下的土壤中，SO_4^{2-}含量为 67$mg·kg^{-1}$，比周边暴露于整个 20 世纪酸雨中的土壤 SO_4^{2-}含量低很多（195mg/kg），这一数值已作为美国田纳西州阴离子吸附的历史指标。

湿润热带土壤以可变电荷的矿物为主，我们也许预测可移动阳离子丰度决定了吸附位点上阴离子的损失。事实上，当水流经热带火山土壤实验柱时，硝酸根损失受阻（Wong et al. 1990，Bellini et al. 1996，Maeda et al. 2008，Strahm and Harrison 2006）；哥斯达黎

加森林 NO_3^-的损失量因土壤高阴离子吸附容量而减少（Matson et al. 1987，Reynolds-Vargas et al. 1994，Ryan et al. 2001）。在众多案例中，热带土壤对 SO_4^{2-}的吸附降低了它在河水和地下水中作为移动阴离子的重要性（Szikszay et al. 1990；表 4.6）。

河水中有机化合物，特别是富里酸，对 Fe 和 Al 溶解迁移十分重要。因为这些金属和有机酸形成络合物，其浓度超过了 Fe 和 Al 水合氧化物在河水中的溶解度（Perdue et al. 1976）。水溶性有机酸在金属元素迁移到海过程中的重要性是陆地生物影响简单地球化学过程的一个很好例子，也决定了地表物质迁移。

Livingstone（1963a）根据对大量河流的测定（表 4.7；另见表 9.1）计算了河水“平均”组成。Livingstone 估算全球水态物质迁移总量为 $3.76\times10^{15}g\cdot yr^{-1}$，这已被近期众多研究所证实（Meybeck 1979；另见表 4.8）。河水中几乎所有 Ca、Mg 和 K 都来自岩石风化（表 4.9）。碳酸饱和风化是 Ca 的主要来源，而 Mg 和 K 主要来自硅酸岩的风化（Holland 1978）。河水中由火成岩化学风化产生并输送到海洋的水溶态组分中，原生矿物占了 30%，略少于暴露在地表的火成岩（Durr et al. 2005）。沉积岩化学风化（特别是碳酸岩）贡献了剩余部分（Li 1972，Blatt and Jones 1975，Suchet et al. 2003）。

表 4.7　全球河流中水溶态离子组分平均浓度

大洲	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe	SiO_2	总计
北美洲	68	20	8	1	21	5	9	1.4	0.16	9	142
南美洲	31	4.8	4.9	0.7	7.2	1.5	4	2	1.4	11.9	69
欧洲	95	24	6.9	3.7	31.1	5.6	5.4	1.7	0.8	7.5	182
亚洲	79	8.4	8.7	0.7	18.4	5.6	9.3		0.01	11.7	142
非洲	43	13.5	12.1	0.8	12.5	3.8	11		1.3	23.2	121
大洋洲	31.6	2.6	10	0.05	3.9	2.7	2.9	1.4	0.3	3.9	59
全球	58.4	11.2	7.8	1	15	4.1	6.3	2.3	0.67	13.1	120
阴离子[a]	0.958	0.233	0.22	0.017							1.428
阳离子[a]					0.75	0.342	0.274	0.059			1.425

a. 高度离子化组分的毫当量。

来源：Livingstone（1963b）；浓度单位为 $mg\cdot L^{-1}$。

表 4.8　全球的化学和机械剥蚀作用状况

大洲	化学剥蚀[a]		机械剥蚀[b]		机械剥蚀/化学剥蚀
	总计（$10^{14}g\cdot yr^{-1}$）	每单位面积（$kg\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$）	总计（$10^{14}g\cdot yr^{-1}$）	每单位面积（$kg\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$）	
北美洲	7.0	330	14.6	840	2.1
南美洲	5.5	280	17.9	1000	3.3
亚洲	14.9	320	94.3	3040	6.3
非洲	7.1	240	5.3	350	0.7
欧洲	4.6	420	2.3	500	0.5
大洋洲	0.2	20	0.6	280	3.0
总计	39.3	267	135.0	918	3.4

a. 来源：Garrels and MacKenzie（1971）

b. 来源：Milliman and Meade（1982）

表 4.9　世界河流水中主要元素的来源（实际浓度百分比）

元素	大气循环盐	风化作用			
		碳酸岩	硅酸岩	蒸发岩	污染
Ca^{2+}	0.1	65	18	8	9
HCO_3^-	<<1	61	37	0	2
Na^+	8	0	22	42	28
Cl^-	13	0	0	57	30
SO_4^{2-}[a]	2	0	0	22	43
Mg^{2+}	2	36	54	<<1	8
K^+	1	0	87	5	7
H_4SiO_4	<<1	0	99+	0	0

a. SO_4^{2-}也来源于黄铁矿风化。

来源：来自 Berner and Berner（1987），Prentice Hall 授权使用。

并不是河流中所有组分都是来源于岩石风化作用。HCO_3^-对碳酸饱和风化作用是至关重要的，河水中约 2/3 的 HCO_3^-来源于大气，直接来自于 CO_2 或间接来自有机物分解过程和植物根系呼吸作用在土壤中释放的 CO_2（Holland 1987，Meybeck 1987，Moosdorf et al. 2011）。因为化学风化作用涉及大气组成和岩石矿物间的反应，100 kg 火成岩风化后产生 113 kg 沉积物进入海洋，同时产生约 2.5 kg 的盐分溶解入海水（Li 1972）。因此，河流水溶性组分总量中相当一部分来自大气，但并不能代表实际的陆地化学剥蚀作用（Berner and Berner 1987）。河水中 Na^+、Cl^-和 SO_4^{2+}的重要来源也是大气，来自于海洋气溶胶（“循环盐”，第 3 章）的循环沉降在陆地上①，但少量 Na 来源于风化作用。因为河水中 Na 含量超过了与 Cl 的摩尔当量，说明海盐不是 Na 的唯一来源。

河流中迁移的一些水溶态离子浓度因人类活动而增加，如采矿加速了地球地壳裸露和岩石风化的自然速率（Bertine and Goldberg 1971，Martin and Meybeck 1979）。广泛使用的道路除冰盐（融冰剂）大幅增加了径流中 Cl 浓度（Kaushal et al. 2005）。人类活动增加了 NO_3^-和 SO_4^{2-}大气沉降量，导致工业化陆地区域径流中这些离子浓度相对较高（见表 4.7 和表 4.9）。受农业石灰使用和地球大气 CO_2 浓度增加的影响，在过去一个世纪，美国密西西比河中 HCO_3^-通量显著增加（Raymond et al. 2008）。

Gibbs（1970）根据世界主要河流离子浓度来解析其水溶态组分来源。以降水为主要补给的河流水溶态物质浓度低，并且 Cl/（Cl+HCO_3）比值高，表明降水是 Cl 的重要来源（图 4.19 A 区）。当河流中水溶态物质主要来源于化学风化时，其浓度很高且 HCO_3^-是主要阴离子（图 4.19 B 区），表明碳酸饱和风化对土壤发育的重要性。河流入海前流经干旱地区会因蒸发损失大量的水分。这些河流（图 4.19 C 区）水溶性离子浓度最高，且 Cl/（Cl+HCO_3）比值高，是因为 HCO_3^-经化学沉淀作用形成 $CaCO_3$ 而沉积于河床（Holland 1978）。以此为假设，海水是河水经蒸发浓缩后的结果。如果在图 4.19 中以 Na 和 Ca 作为 x 轴，并以 Na 相对浓度为降雨指标、以 Ca 相对浓度作为化学风化指标时，

① 河水中来自大气的 Cl 量尚存争议（Berner and Berner 1987）。根据 Stallard 和 Edmond（1981，1983）在亚马孙流域的研究结果（表 4.9）表明，河流仅有一小部分 Cl 来自于“循环”。另外一些研究者认为，全球河流中大部分 Cl 来源于海洋，其比例从 85%（Dobrovolsky 1994）到近 100%（Möller 1990，比较图 3.16）。

这一关系可见（Gaillardet et al. 1999）。

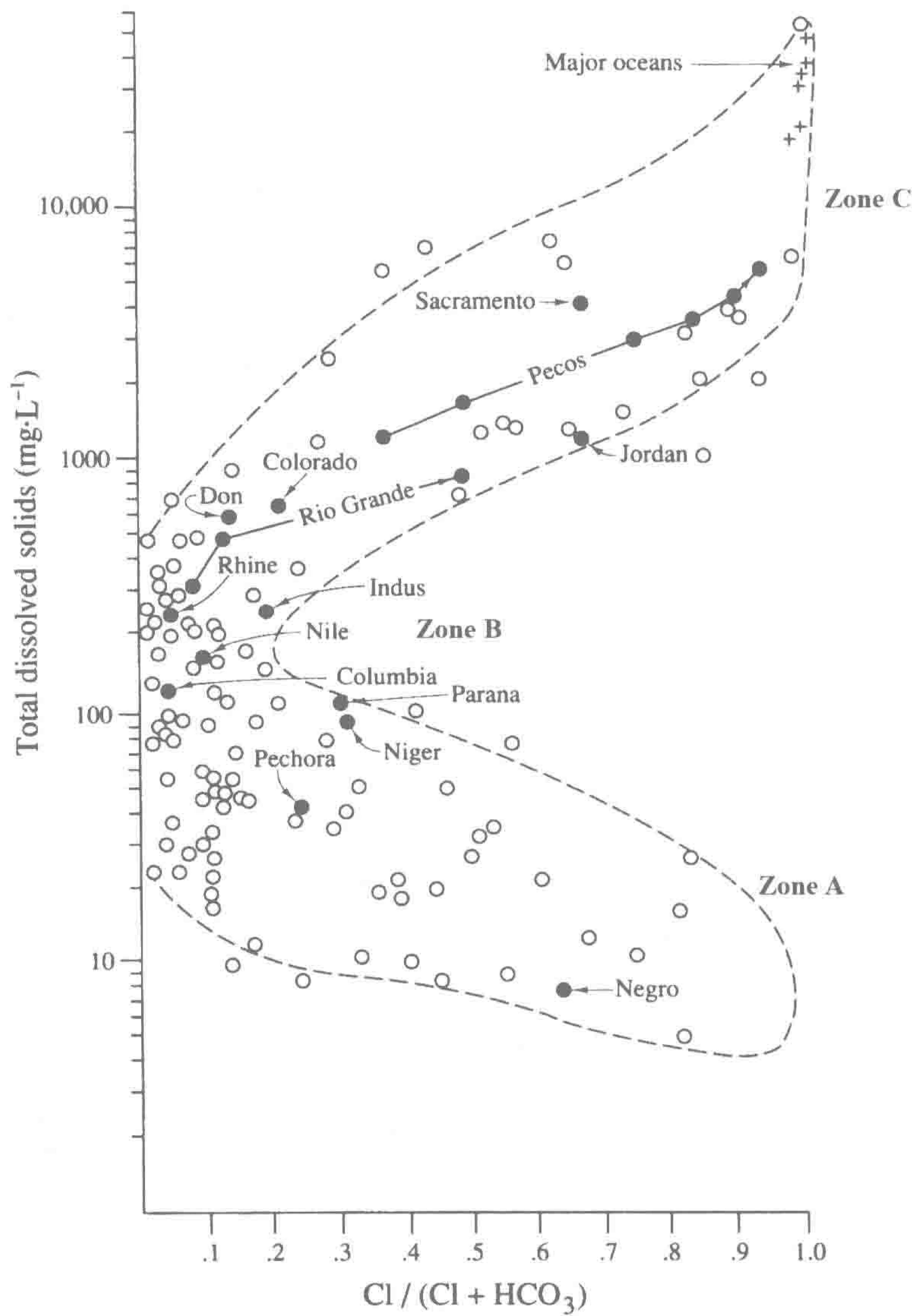


图 4.19　全球河流和湖泊中水溶态组分总量变化和 Cl/（Cl+HCO_3）比值关系。

来源：Gibbs（1970），美国科学促进会（AAAS）授权使用。

图中文字：Total dissolved solids：总矿化度；Zone A：A 区；Zone B：B 区；Zone C：C 区；Major oceans：多数海洋；Sacramento：萨克拉门托河；Pecos：佩科斯河；Jordan：约旦河；Colorado：科罗拉多河；Rio Grande：格兰德河；Don：顿河；Rhine：莱茵河；Indus：印度河；Nile：尼罗河，Colombia：哥伦比亚河；Parana：巴拉那河；Niger：尼日尔河；Pechora：伯朝拉河；Negro：内格罗河。

4.5.2　机械风化

除化学剥蚀作用外，大量机械风化产物被侵蚀进入河流，以颗粒态和悬浮态存在。由于这些物质中的元素不能被生物直接利用，生物地球化学家们对其关注较少。

河流悬浮颗粒物浓度通常与流量呈曲线关系，在高流量河流中悬浮颗粒物浓度以指数函数增加（Parker and Troutman 1989；图 4.20）。在低流量河流中，悬浮颗粒物主要以

有机物为主。当土壤侵蚀最严重时，有机物比例随着高流量河流悬浮颗粒物增加而减少（Meybeck 1982，Ittekkot and Arain 1986，Paolini 1995）。长期监测表明，偶然极端事件造成的沉积物输送量往往超过了正常状况下长期累积的迁移总量（Van Sickle 1981，Swanson et al. 1982）。沙漠地区间歇洪水往往伴随着高浓度的悬浮颗粒物（Baker 1977，Fisher and Minckley 1978，Laronne and Reid 1993）。

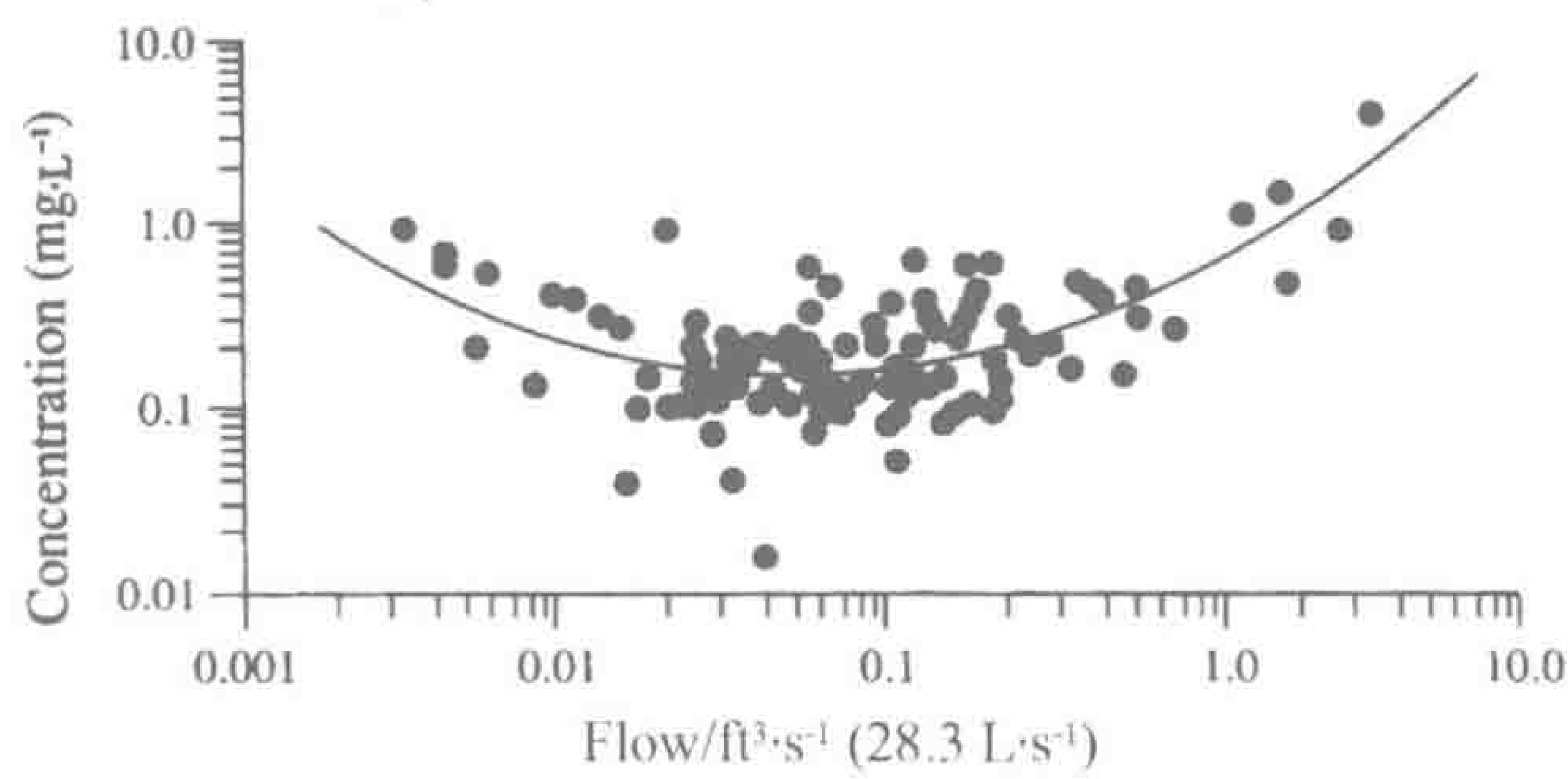


图 4.20　美国新罕布什尔州哈伯德河实验林河流流量与其颗粒物含量关系。
来源：Bormann et al.（1974），美国生态学会授权使用。
图中文字：Concentration：浓度；Flow：流量。

全球河流中悬浮颗粒物迁移受多因素影响，包括海拔、地貌和流域径流等（Gaillardet et al. 1999）。虽然流经干旱地区的河流悬浮颗粒物浓度高，但总流量有限，其单位景观内土壤物质损失量很低（Milliman and Meade 1983）。流向南亚的河流承载了全球 70% 的悬浮颗粒物迁移，为 13.5×10^{15} $g\cdot yr^{-1}$（表 4.8）。中国河流输送的大量悬浮颗粒物来自于流域内风蚀土壤（黄土）强侵蚀作用。相反，亚马孙河占全球 20%的河水流量，但其每年仅输送 600×10^{12}~900×10^{12}g 悬浮沉积物，约为全球总量的 5%（Mikhailov 2010，Wittmann et al. 2011）。亚马孙流域大部分位于地貌起伏较小的低高程地区，是其悬浮颗粒物量相对较低的原因（Meybeck 1977）。

大量来自旱地侵蚀的沉积物在河道和河流下游洪泛平原中沉积（Trimble 1977，Longmore et al. 1983，Gurtz et al. 1988）。因此，单位流域面积沉积物产量随着流域面积增加而减少（Milliman and Meade 1983）。尽管水量季节性差异巨大，亚马孙河日沉积物输送量相对稳定，这是由于沉积物在丰水期被储存在洪泛平原，而洪水消退时被再次搬运（Meade et al. 1985）。

当植被破坏时侵蚀加剧（Bormann et al. 1974），同时，全球因农业、采矿和建设等人类活动被清除植被的土地，导致世界很多地区悬浮沉积物迁移显著增加（Wilkinson and McElroy 2007，Hooker et al. 2000）。例如，美国东部煤炭以远远超过地壳物质自然搬运的速率被采集（图 4.21）。在全球范围内，人类活动使河流中悬浮物质增加近两倍，但由于水坝和水库的建设，最终到达海洋的被迁移物质反而减少（Syvitski et al. 2005）。大量悬浮沉积物被截留在湖泊和洪泛平原，以及被阻挡在水坝和其他人类建筑内（Dynesius and Nilsson 1994，Vorosmarty et al. 2003，Walling and Fang 2003）。

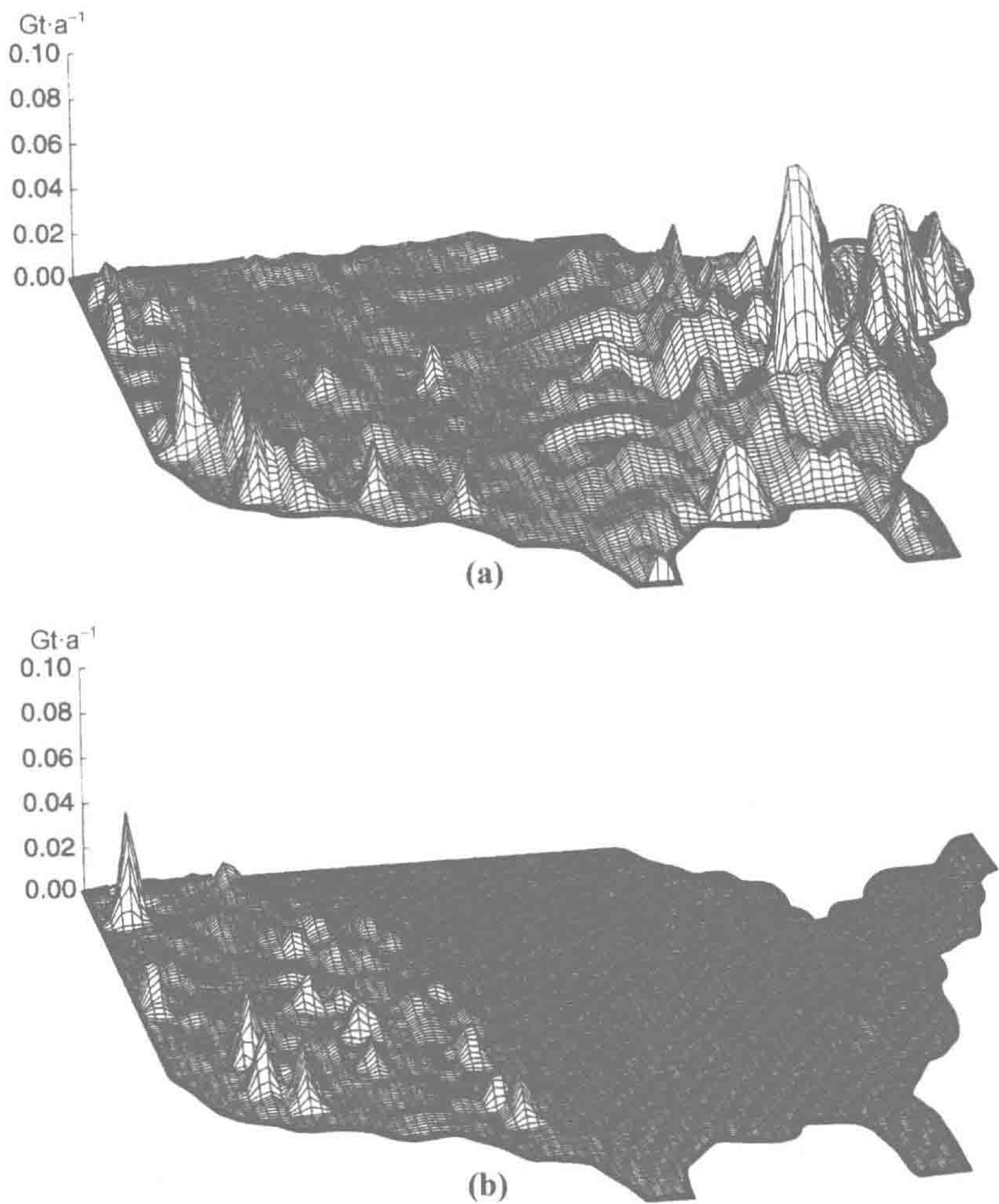


图 4.21 人类活动（A）和河流（B）将物质从地壳搬移至地表的速率（Gt/yr = 10^{15} g·yr^{-1}）（经纬度 1×1° 网格）。美国东部大量被搬移的地壳物质是由地表采煤活动（Hooke 1999）。

4.5.3 总剥蚀率

陆地剥蚀总量以机械风化产物为主，全球范围内超过化学风化产量的 3~4 倍（表 4.8）。全球陆地年平均剥蚀率约为 1000 kg·hm^{-2}·yr^{-1}，近 75%剥蚀量以悬浮沉积物被河流输送（Alexander 1988，Tamrazyan 1989，Wakatsuki and Rasyidin 1992，Gaillardet et al. 1999）。机械风化作用的贡献随高程增加而增加（Reiners et al. 2003，Gaillardet et al. 1999）；如表 4.8 所示，陆地间平均高程解释了机械风化作用的变化。世界所有河流的悬浮物质输送总量最近的估算为 12.6×10^{15}~13.5×10^{15}g·yr^{-1}（Milliman and Meade 1983，Syvitski et al. 2005）。

假设悬浮沉积物的密度为 2.5g·cm^{-3}，近期估算的悬浮沉积物总量是现代沉积于深海的陆源沉积物估算量（1.27 km^3·yr^{-1}）（Howell and Murray 1986）和地幔地层潜没沉积物量（0.73 km^3·yr^{-1}，Plank and Langmuir 1998）高 4~5 倍。假设大量沉积物沉积在近岸大陆架沉积层（第 9 章）。Gregor（1970）认为全球沉积物输送速率（衡量机械风化作用的指标）要比植被覆盖全部陆地表面时高 4 倍（Wilkinson and McElroy 2007）。确实，

流经植被稀少的干旱和半干旱地区的河流具有非常高的悬浮沉积物（Milliman and Meade 1983）。

由于 Fe、Al 和 Mn 微溶于水，颗粒物和悬浮沉积物被认为是陆地生态系统中这些元素输出的主要原因（表 4.10；Benoit and Rozan 1999）。表 4.10 比较了基岩和风化残留物（河流颗粒物）中这些元素的浓度（用 Al 浓度标准化）。水溶态磷与不同土壤矿物发生化学反应导致悬浮沉积物富含磷（Avnimelech and McHenry 1984，Sharpley 1985）。由于人类活动的影响，如今河流中多种金属元素的迁移量（如 Cu、Pb 和 Zn）要高于工业化前（表 4.11）。有意思的是，最近河流中 Pb 浓度有所减少，可能与机动车含铅汽油使用量减少有关（Smith et al. 1987，Trefry et al. 1985）。

表 4.10 化学风化过程中主要元素的得与失

元素	重量百分比（%）		得失百分比（%）
	地表岩石	风化的河流颗粒物	
铝	6.93	10.6	0
铁	3.59	5.75	0
锰	0.072	0.25	+230
钠	1.42	0.27	–88
钙	4.5	0.63	–91
镁	1.64	0.63	–75
钾	2.44	2.25	–40
硅	27.5	27.0	–36

注：元素浓度均用 Al 浓度标准化。
来源：Canfield（1997）

表 4.11 入海河流某些元素输出通量估算（单位：$10^{12}g\cdot yr^{-1}$）

	钙	钠	镁	硅	铁	铜	铅	锌
河流颗粒负荷	345	110	209	4430	733	1.55	2.3	5.4
河流溶解负荷	495	131	129	203	1.5	0.37	0.04	1.1
河流总负荷	840	241	338	4630	734	1.9	2.3	6.5
理论负荷 [a]	946	298	345	5780	754	0.67	0.33	2.6
差异	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	+1.2	+2.0	+3.9
全球采矿量	—	—	—	—	—	4.4	3.0	3.9

注：N.S.表示差异不显著。
a. 估算基于岩石风化作用。
来源：Martin amd Meybeck（1979）

4.6 小　结

本章中我们探讨了土壤风化速率和土壤发育受生物强烈影响，特别是碳酸饱和风化作用和土壤剖面的有机酸产生（Kelly et al. 1998）。我们可以大胆推测，在陆地植被出现

前，碳酸饱和风化速率很低，仅依靠大气 CO_2 沿土壤剖面的垂直下行扩散。然而，在地球早期历史时期，大气 CO_2 浓度高于现代，可能导致较高的碳酸饱和风化速率。风化作用也受水分有效性影响。由于金星表面干燥，其高浓度 CO_2 对风化作用并不起作用（Nozette and Lewis 1982）。

从地壳采集矿物和抽取深埋的化石燃料等人类活动已增加了全球化学风化和机械风化的速率，并将大量的水溶性物质输入全球河流。目前，从地壳中攫取化石燃料移动和氧化的碳量达到 9×10^{15}g/yr，超过全球所有自然化学风化作用的总和（表4.8）。因人类农业生产需要引起的土壤暴露和侵蚀，通过机械风化作用（风化因子为2）增加了全球剥蚀（Syvitski et al. 2005），导致河口和河流三角洲中沉积物累积速率增加（第 8 章）。

化学风化作用是生命的生物化学必需元素的来源，但是河流径流将这些元素从地表淋失。土壤组分间的化学反应和生物吸收影响了这些元素的损失速率，但这些阳离子被不可逆地去除导致土壤 pH 和盐基饱和度随时间降低（Bockheim 1980）。磷是非常关键的土壤养分，在地壳岩石中丰度不高，并且在土壤中容易形成难利用形态而沉淀。高度风化景观的古老土壤由稳定的残渣态 Fe 和 Al 氧化物组成。这些土壤通常缺磷，以至于大气沉降极少量的磷对植物生长也十分重要（Chadwick et al. 1999；第 6 章）。

推荐阅读

Birkeland, P.W. 1989. *Soils and Geomorphology* (third ed.). Oxford University Press.
Bleam, W.F. 2012. *Soil and Environmental Chemistry*. Elsevier.
Drever, J.I. (Ed.). 2004. *Surface and Groundwater, Weathering and Soils*. Volume 5 of *Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
Garrels, R.M. and F.T. MacKenzie. 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. W.W. Norton.
Huang, P.M., Y. Li, and M.E. Summer. 2011. *Handbook of Soil Science* (second ed.). CRC Press.
Jenny, H. 1980. *The Soil Resource*. Springer-Verlag.
Likens, G.E. and F.H. Bormann. 1995. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem* (second ed.). Springer-Verlag.
Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley.
Reiners, W.A. and K.L. Driese. 2004. *Transport Processes in Nature*. Cambridge University Press.
Reuss, J.O. and D.W. Johnson. 1986. *Acid Deposition and the Acidification of Soils and Waters*. Springer-Verlag.
Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier/Academic Press.
Sposito, G. 1989. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press.

习题

4.1 假设一森林流域，年蒸发量约为 50%降水量，没有向地下水输送。科学家进行以下监测：

降水：

- 降水量：100 $cm\cdot yr^{-1}$
- 镁离子浓度：0.05 $mg\cdot L^{-1}$

河水：

- 流量：1.5×10^8 $L\cdot yr^{-1}$
- 镁浓度：0.40 $mg\cdot L^{-1}$

基岩：

- 铝浓度：10 $g\cdot kg^{-1}$
- 风化速率：800 $kg\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$

• Al/Mg 比值：5

请用图示法描述该森林流域系统镁循环过程，以 $kg \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$ 为单位计算镁年输入和输出量。假设所有的测量数据都是精确的，请解释该科学家所计算镁输入和输出清单为何会出现细微的差别？

4.2 假设地球地壳处于恒稳状态，请根据表 4.8 中化学剥蚀和机械剥蚀速率估算每年大陆地壳的平均抬升速率（$cm \cdot yr^{-1}$）。

4.3 根据表 9.1 及全球河流流量 4×10^{16} $L \cdot yr^{-1}$ 计算入海主要离子的迁移量。根据表 4.9 所提供的数据，请计算河流中源自大气沉降的 HCO_3 年通量。若想达到已计算的河流中源自大气沉降的 HCO_3 年通量，请问全球化学剥蚀速率需降低多少？

4.4 请描述土壤灰尘和河流对地壳物质从陆地向海洋迁移的相对贡献？

CHAPTER 5

第5章　生物圈：陆地生态系统碳循环

提　纲

5.1　引　　言

光合作用是植物生长过程中把碳从其氧化态（CO_2）转变为还原（有机）态的生物地球化学过程。光合作用直接或者间接地为生物圈所有其他生命体提供能量，也为人类日常生活提供作为食物、燃料、居所的植物产品。驱动现代社会的化石燃料来自于地质年代的植物光合作用（Dukes 2003）。植物生长影响了大气组成（见第 3 章）和土壤发育过程（见第 4 章），使光合作用与全球生物地球化学诸多过程相关。事实上，土壤和沉积物的有机碳以及大气氧气（O_2）的存在是区别地球生物地球化学过程与相邻行星简单星球化学过程的重要证据。

本章我们着重认知净初级生产量的测定，即陆地植物有机碳累积速率。相似的，全球海洋光合作用的净初级生产量估算详见第9章。全球陆地表面植物生长速率差异很大。沙漠和陆地冰原可能仅有极少的或者没有净初级生产量（NPP），而热带雨林年净初级生产量大于 1000 g $C\cdot m^{-2}$。

各种环境因素影响着陆地净初级生产力速率和植物组织（生物量）、凋亡植物组织（碎屑）及土壤有机质的有机碳总储量。正如所有的家庭园丁所知，除了光与水

分很重要以外，植物生长也决定于土壤可利用养分库。这些养分最终来源于大气或者基岩（表 4.5）。陆地总碳储量取决于初级生产量和分解有机碳向大气释放 CO_2 的分解作用间的平衡。

5.2 光合作用

叶绿素分子（螯合有一个镁原子）是植物吸收岩石风化产物作为其生物化学过程必需元素的一个典型例子（图 5.1）。当光合色素吸收太阳光，叶绿素分子被氧化后释放的电子经一系列蛋白传递到高能分子，如烟酰胺腺嘌呤二核苷磷酸（$NADP^+$），然后进一步还原成 NADPH。叶绿素分子从水分子解离再获一个电子，这一过程由含锰、钙、氯，以及具有复杂三维结构的酶所催化（Yano et al. 2006，Guskov et al. 2009，Umena et al. 2011）。这一反应是地球大气 O_2 的来源：



$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2\uparrow \quad (5.1)$$

所有光合色素和蛋白质被包被在细胞膜内，在膜一侧累积高浓度质子［式（5.1）中的 H^+］，而这一能量可被高能化合物（三磷酸腺苷，ATP）捕获。高等植物的质子累积发生在叶细胞叶绿体内，而光合细菌的这一反应是跨细胞膜发生的。



图 5.1 光合系统 II 光捕获复合物分子结构，黑点为镁-卟啉复合结构的位点。
来源：Kuhlbrandt et al.（1994）

高能化合物 NADPH 和 ATP 随后被一系列酶利用还原 CO_2，合成碳水化合物分子。这一反应由核酮糖二磷酸羧化酶（即 Rubisco）催化启动，将 CO_2 添加到碳水化合物

基本单元中①。总光合作用反应可以用以下反应式表示［式（5.2）］，但这一反应分两步进行。



$$CO_2 + H_2O \longrightarrow CH_2O + O_2 \qquad (5.2)$$

首先，捕获光能促使水分子解离和高能分子形成，进一步驱动第二步反应，把 CO_2 转化为碳水化合物。基于叶绿素吸收阳光的光合作用效率称为“量子产生效率”（quantum yield efficiency）。在土壤水分及其他环境因素理想条件下，吸收 1 mol 光子一般可捕获 0.081 mol CO_2 合成碳水化合物（Singsaas et al. 2001）。光合作用在弱光环境中亦能发生，比如在雪和冰覆盖及半透明岩石下（Starr and Oberbauer 2003，Gradinger 1995，Schlesinger et al. 2003），但月光强度不够（Raven and Cockell 2006）。

光合作用所需的二氧化碳经叶面孔隙扩散到植物叶内，即气孔（stomates），一般分布在阔叶植物叶背面。光合作用效率的一个决定因素是气孔开度，植物生理学家称之位气孔导度（stomatal conductance），单位为 cm/s。气孔导度主要受光和水分的植物有效性，以及叶内可供光合作用的，CO_2 浓度调控。在水分条件充足、高效光合反应的植物叶内 CO_2 浓度相对较低时，气孔达到最大导度。在这样的条件下，Rubisco 酶量（核酮糖-1，5-二磷酸羧化酶）和活性决定了光合作用速率（Sharkey 1985）。

5.2.1 水分利用率

光合作用存在一交互平衡（tradeoff），即当植物气孔打开、CO_2 扩散进入叶内时，O_2 和 H_2O 经气孔扩散到大气。通过气孔损失水分的过程，即“蒸腾作用”（transpiration），是土壤水分再次进入大气的主要机制（第 10 章）。在美国新罕布什尔州 Hubbard Brook 试验林地（第 4 章），约 25%年降水量被植物吸收经蒸腾作用损失；而林地砍伐后，溪流径流量增加 26%~40%（Pierce et al. 1970）。因植物生长常处于供水不足（Kramer 1982），经植物生长损失的水量之大是令人吃惊的。我们认为通过自然选择可获得水分利用率更高的植物物种。

植物生理学家将光合作用引起的水分损失表达为水分利用率（water-use efficiency，WUE），即

$$\text{WUE} = \text{固定 } CO_2 \text{ 分子数（mmol）/损失 } H_2O \text{ 分子数（mol）} \qquad (5.3)$$

对于大多数植物，典型水分利用率介于 0.86~1.50 mmol/mol 之间，受环境条件影响（Osmond et al. 1982）。植物气孔导度较小时，水分利用效率较高。

随着大气 CO_2 浓度上升，相应的光合作用速率可在较低气孔导度下达到，WUE 亦随之升高（Bazzaz 1990，Celemans and Mousseau 1994）。一些证据也表明，在工业革命期间，单位叶面积气孔数量随大气 CO_2 浓度上升而下降（Woodward 1987，1993，Penuelas and Matamala 1990）。在图坦卡蒙法老（King Tut，公元前 1327 年）墓中保存的橄榄树叶气孔密度要比现生长在埃及的同品种橄榄树更高（Beerling and Chaloner 1993a）。

---

① 为了理解全球生物地球化学循环，我们以 C3 植物光合作用为主，C3 植物生产了绝大部分地球植物生物量和净初级生产力。C3 植物因其光合作用始于由 3 个碳原子组成的碳水化合物而得名。然而，部分植物（大部分温暖气候区草本植物）光合作用通过另一生物化学途径，即 C4 光合作用（Ehleringer and Monson 1993）。C4 植物贡献了高达 23%的全球净初级生产力（Lloyd and Farquhar 1994，Still et al. 2003），但是由于大部分物种不是木本植物，对全球生物量贡献较小。总光合反应均可用式（5.2）表示，但 C4 植物具有不同的水分利用率和组织碳同位素分馏特征（平均丰度为–12‰）。残留于土壤的植物碎屑同位素比值可示踪 C3 和 C4 植物的历史分布（如 Quade et al. 1989a，Ambrose and Sikes 1991）。

式（5.3）在实验室的短期实验中广泛应用。对于生物地球化学家，长期平均 WUE 可根据植物组织的碳同位素组成来估算，比如年轮。这一方法依据 $^{12}CO_2$ 比 $^{13}CO_2$ 分子质量略小、扩散速率更快为基础。因此，经过一段时间后，进入叶组织的 $^{12}CO_2$ 与 $^{13}CO_2$ 的差异显现。叶内二磷酸核酮糖羧化酶的 $^{12}CO_2$ 亲和性亦更高。基于以上因素，植物组织 ^{13}C 丰度比大气 ^{13}C 要低约 2%（20‰）（O'Leary 1988）。碳稳定同位素间的分馏效应可根据标准物质计算获得［式（5.4）］，以千分数（‰）表示。相对于标准物质，大气 CO_2 同位素比值为–8.0‰，大部分植物组织 $\delta^{13}C$ 比值约为–28‰，即（–8‰）+（–20‰）。沉积有机物的同位素指纹可用于识别生物化学过程的古代光合作用（图 2.6）。

$$\delta^{13}C = \left[\frac{^{13}C/^{12}C_{sample} - {}^{13}C/^{12}C_{standard}}{^{13}C/^{12}C_{standard}}\right] \times 1000 \qquad (5.4)$$

高气孔导度下，光合作用 $^{12}CO_2$ 和 $^{13}CO_2$ 差异最大（图 5.2）。当气孔部分或完全闭合时，几乎所有叶内 CO_2 与二磷酸核酮糖羧化酶反应，此时同位素分馏效应很低。因此，生长过程中植物组织同位素比和平均气孔导度直接相关，提供了一个水分利用率的长期指标（Farquhar et al. 1989）。残留植物组织和树木年轮的 $\delta^{13}C$ 研究表明，在最近一次冰期末期（Van de Water et al.1994）和最近数百年间（Penuelas and Azcon-Bieto 1992，Feng 1999，Saurer et al. 2004，Watmough et al. 2001，Kohler et al. 2010），植物水分利用率（WUE）随大气 CO_2 浓度增加而显著增加。

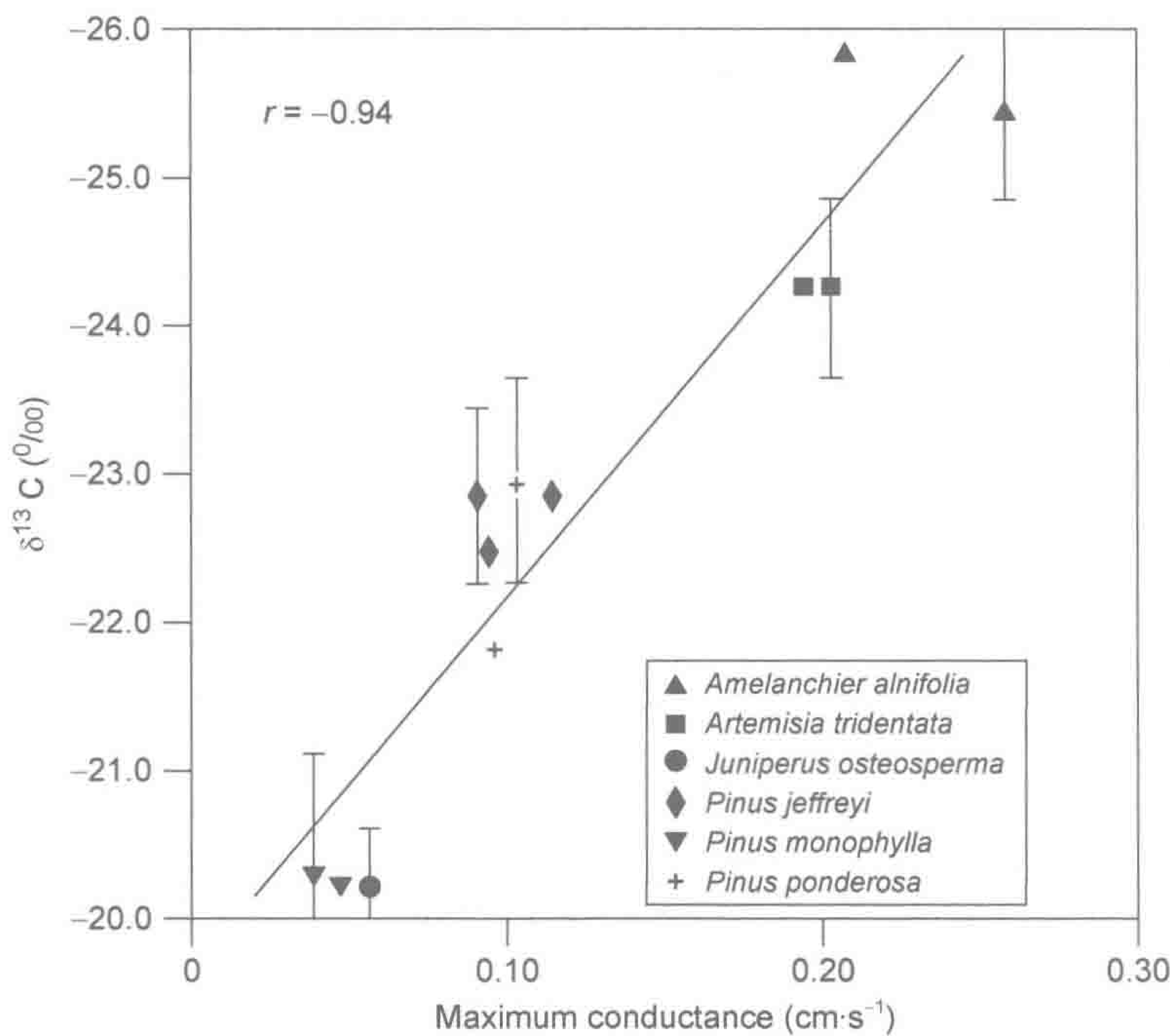


图 5.2　内华达几种植物组织中 ^{13}C 的含量（用 $\delta^{13}C$ 表示）和气孔导度之间的关系。

来源：修改自 Delucia et al.（1988）

图中文字：*Amelanchier alnifolia*：高钙棠棣；*Artemisia tridentate*：三齿蒿；*Juniperus osteosperma*：骨籽圆柏；*Pinus jeffreyi*：黑材松；*Pinus monophylla*：单叶松；*Pinus ponderosa*：黄松；Maximum conductance：最大气孔导度。

5.2.2 养分利用率

当以单位质量表达时，大多数植物物种光合速率直接与叶片含氮量相关（Reich et al. 1992，1999，Atkinson et al. 2010，图 5.3）。叶内大多数氮分布于酶中，仅二磷酸核酮糖羧化酶含氮量常达到叶总氮量的 20%~30%（Evans 1989）。Seemann 等（1987）发现一些物种的光合作用强度与二磷酸核酮糖羧化酶和叶含氮量直接相关，这表明氮有效性决定了叶的酶含量，进而决定了陆地植物光合作用速率。除了氮，对一些物种来说，叶含磷量也可能是植物光合作用能力的一个重要决定因素（Reich and Schoettle 1988，Delucia and Schlesinger 1995，Raaimakers et al. 2009），并且充足的磷常决定了光合作用与氮的关系（Reich et al. 2009）。作为光合作用生物化学反应的核心元素，在植物生长中镁和锰供应极少短缺。

由于大多数陆地植物生长在氮缺乏的环境下，我们可以通过调节养分利用来最大化不同土壤肥力条件下的植物光合作用。单位叶含氮量的植物光合作用速率（图 5.3 中的斜率）可作为养分利用率（nutrient-use efficiency，NUE）的一个表征指标（Evans 1989）。

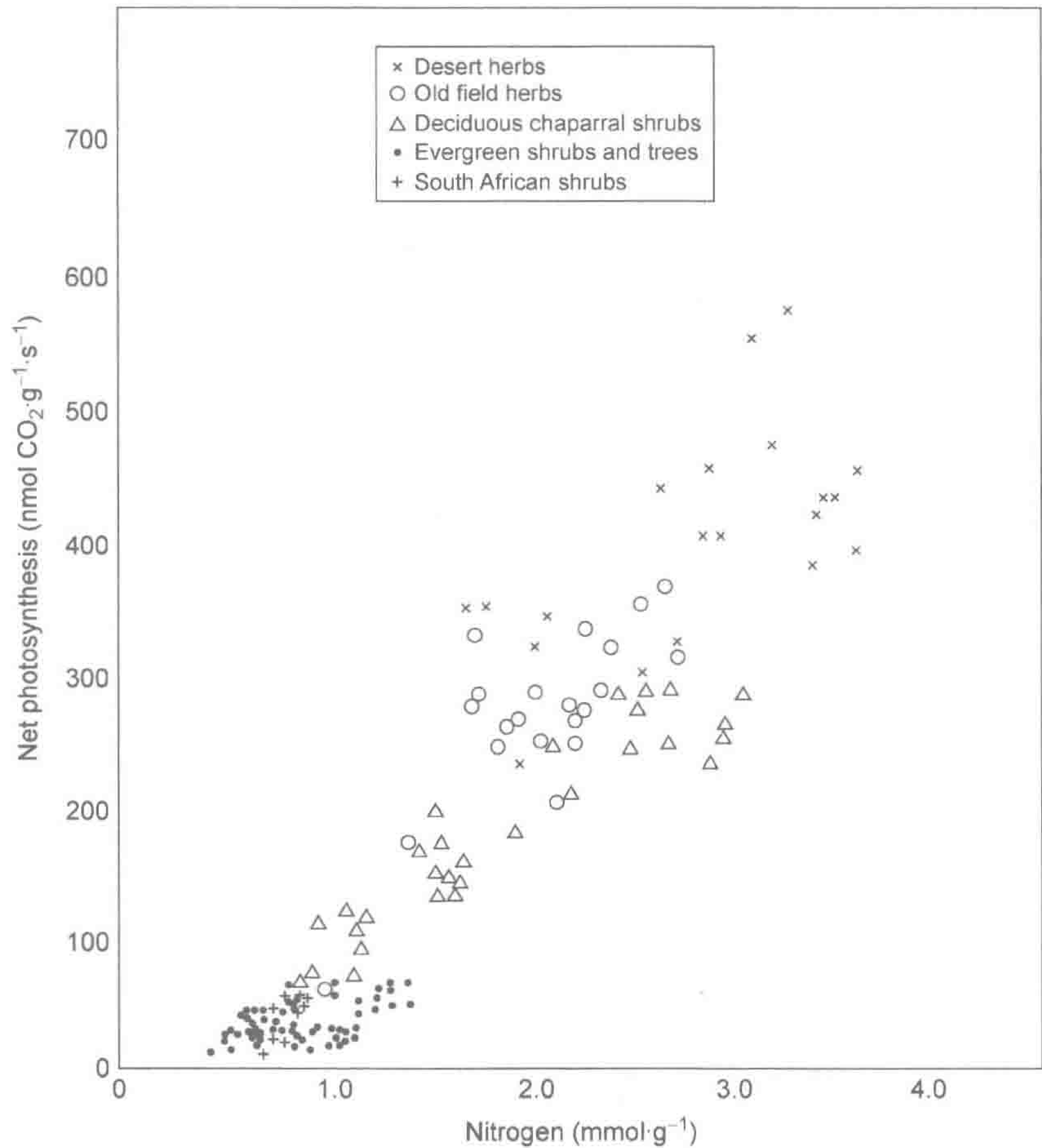


图 5.3　不同环境下生长的 21 种植物净光合作用与叶含氮量间的关系。

来源：Field and Mooney（1986），剑桥大学出版社授权使用。

图中文字：Net photosynthesis：净光合作用；Nitrogen：氮；Desert herbs：沙漠草本；Old field herbs：古农田草本；Deciduous Chaparral shrubs：落叶丛生灌木；Evergreen shrubs and trees：常绿灌木和乔木；South African shrubs：南非灌木。

总的来说，该图中的数据表明，大多数植物物种具有相近的光合作用 NUE，但不同植物类型之间（Reich et al. 1995）和不同肥力植物生长之间（Reich et al. 1994）存在细小的差异。对于多数植物物种来说，叶养分含量增加（通过施肥），NUE 下降（Ingestad 1979a，Lajtha and Whitford 1989）。不同植物物种间，养分利用率和水分利用率（WUE）呈负相关（Field et al.1983，DeLucia and Schlesinger 1991）。

5.3 呼 吸 作 用

光合作用测定通常将叶片或整株植物置于封闭的箱体中测定 CO_2 吸收量或 O_2 释放量。由此测得的净光合作用，是碳固定与植物代谢释放 CO_2 量间的差值。植物代谢，通常称为呼吸作用，主要决定于植物细胞线粒体活性，与含氮量相关，是大多数植物组织代谢活性的表征指标（图 5.4，Ryan 1995，Vose and Ryan 2002，Reich et al. 2006）。对于木本植物来说，占植物总生物量大部分的茎和根是呼吸作用的主要来源（Amthor 1984，Ryan et al. 1994）。对于叶组织来说，光呼吸作用使得其呼吸作用强度白天比晚上高[①]。

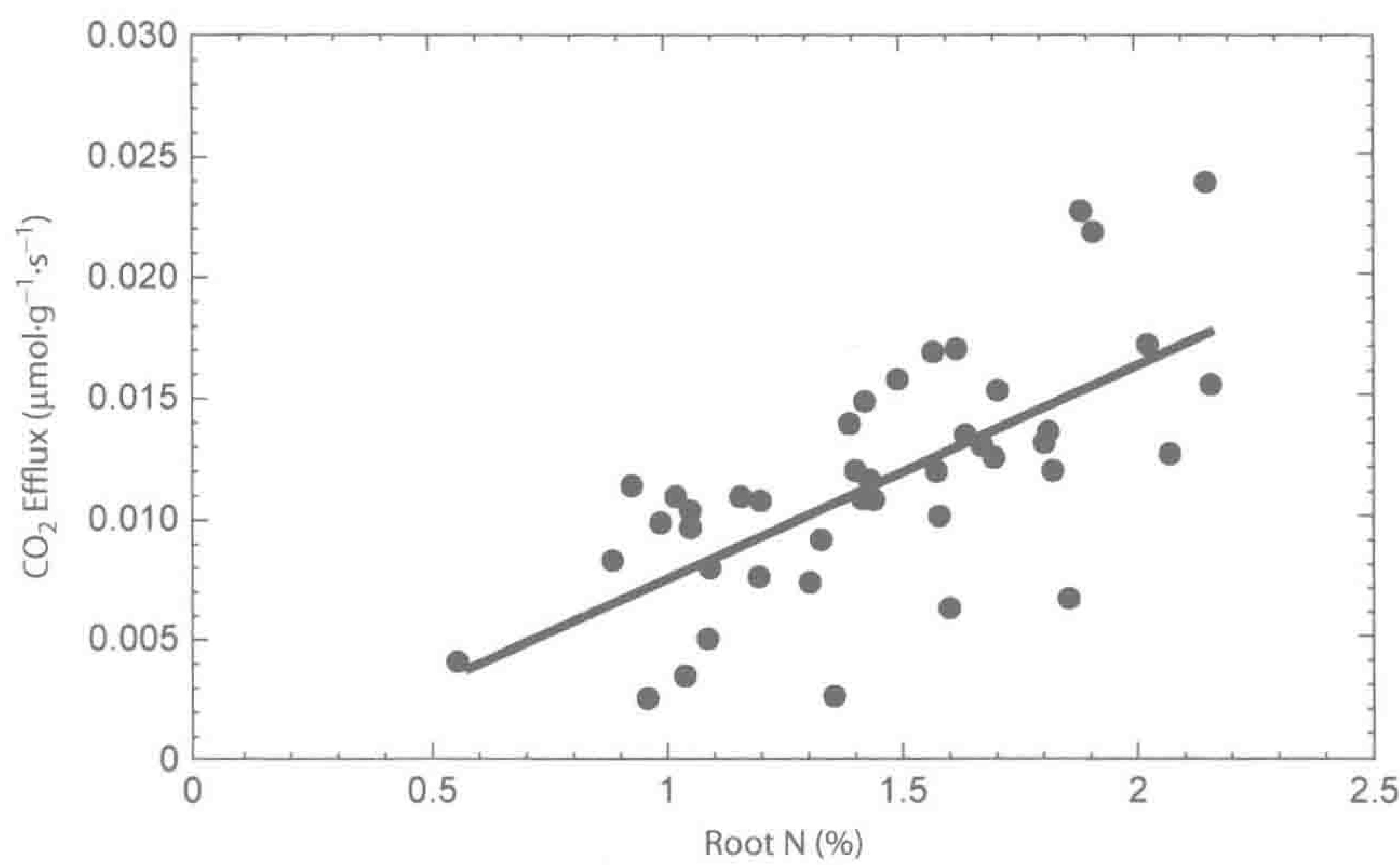


图 5.4　火炬松和黄松根含氮量和根呼吸作用间的线性关系。
来源：Griffin et al.（1997），Springer 授权使用。
图中文字：CO_2 Efflux：CO_2 溢出量；Root N：根含氮量。

约一半光合作用固定的碳量被植物呼吸作用消耗，因此总光合速率通常是碳同化测定量的两倍（Farrar 1985，Amthor 1989）。对于长寿命的木本植物，基础呼吸作用随年龄而增强，消耗更多的总光合作用固定碳量，导致植物生长率随树龄下降（Kira and Shidei 1967，DeLucia et al. 2007，Piao et al. 2010）。植物呼吸作用通常随着温度升高而增强，使得热带森林呼吸作用较高，并且随着全球变暖，植物呼吸作用也将潜在增强（Ryan 1991，Ryan et al. 1994，1995）。在沙漠环境中，当向韧皮部（sapwood）输送更多组织

① 光呼吸作用不只是简单的白天呼吸作用，而是在阳光下可观测的由于 Rubisco 和 O_2 竞争反应引起的高水平呼吸作用，植物需消耗能量来逆转该竞争反应（Sharkey 1988）。与 O_2 的反应决定于叶绿体内 O_2/CO_2 比值，在高温和干旱条件下反应强度更高。虽然普遍认为光呼吸作用对植物生长有害，但一些证据表明光呼吸过程对陆地植物硝酸盐同化作用很重要（Rachmilevithch et al. 2004），并在干旱期高光强时保护光合作用系统（Mahall and Schlesinger 1982）。

时，树木总呼吸作用增强（Callaway et al.1994）。温暖条件下增强的植物呼吸作用与对温度不敏感的光合作用对气候变化中的全球净初级生产量具有重要意义（Dillaway and Kruger 2010，Cai et al. 2009，Piao et al. 2010）。

5.4 净初级生产量

生态学家野外测定的植物生长速率，即净初级生产量（net primary production，NPP），与植物生理学家在实验室测定的净光合速率类似。对于自然界植物，我们可以认为

$$\text{总初级生产量} - \text{植物呼吸量} = \text{净初级生产量} \qquad (5.5)$$

然而，NPP 并不直接等量于林场主、牧场主和农场主测定的植物生长量。部分 NPP 因动物摄食、火灾、死亡等被损失，被称为凋落物。林场主经常将 NPP 称为保留的“真增长量”，即植物逐年累积的生物量。在森林发育过程中死亡发生时，“真增长量”是活的植物木质生物量的净增量，扣除了同时期死亡个体生物量（Clark et al. 2001）。

单位土地面积有机物质年累积量为 NPP，通常单位为 $g{\cdot}m^{-2}{\cdot}yr^{-1}$。由于植物组织通常含 45%~50%的碳，所以常将总有机物累积量除以 2 来简单地估算总固碳量（Reichle et al. 1973a）。净初级生产量也可以用单位能值来表示，即不同植物组织的卡路里（caloric）含量（Paine 1971，Darling 1976）。卡路里在表达相对于太阳能总捕获量的植物光合作用效率时非常有用。净初级生产量一般随捕获的太阳辐射量的增加而增加（Runyon et al. 1994），但即便在森林，光合作用通常仅能捕获 1%的到达地面的太阳总能量（Botkin and Malone 1968，Reiners 1972，Schulze et al. 2010）。即使是粮食作物，也最大只能吸收＜5%的达到地面的太阳辐射量（Amthor 2010）。

5.4.1 NPP 的测量和分配

在森林和灌木林中测定 NPP 的传统方法包括植被收获、树木年度生长量和年度叶展峰值时的叶生物量计算（Clark et al. 2001）。由于树木胸径、高度、质量和植物个体增长量之间存在非常严格的比例关系（即植物异速生长特性，plant allometry）（Whittaker and Marks 1975，Enquist et al. 2007，Niklas and Enquist 2002），因此，针对部分个体的采样收获数据可用于计算不同大小个体的生物量和增长率。

季节性植物部分生物量损失的独立估算可通过收集年植物凋落物获得。在植物生物量“真增量”很少或者没有增量的草原，NPP 可通过在生长季初期和末期收获的样地植物组织质量差值来估算（Wiegert and Evans 1964，Lauenroth and Whitman 1977，Singh et al.1975）。这些估算必须由同一时期内采食消耗和损失的植物组织量来校正。相似的方法用于估算根生长量，即在生长季进行钻土取样（sequential coring）测定（Neill 1992，Vogt et al. 1998，Makkonen and Helmisaari 1999）。

净初级生产量的分配因植被类型和年龄不同而不同。森林 25%~35%的地上生物量为叶生物量（Whittaker 1974），这一比例随树龄增长而下降。灌木林分配到叶组织的生物量较大，沙漠丛生灌木林高达 35%~60%（Whittaker and Niering 1975，Gray 1982）。草地群落的全部地上初级生产量都存在于光合作用组织中。不同物种间植物光合产物在叶和茎生长的分配比率约为 0.53（Niklas and Enquist 2002）。

在实验室的光合作用研究中，植物呼吸作用约为生态系统研究测得 GPP 的一半（Waring et al. 1998，Litton et al. 2007，图 5.5）。由于形体巨大（massive structure）和高温环境，热带森林呼吸消耗更高比例的 GPP（Whittaker and Marks 1975，Ryan et al. 1994，Luyssaert et al. 2007，Piao et al. 2010），只有少量光合产物用于木质部生长。Jordan（1971）比较了不同地理区域的植物群落发现，用于木质部生长的 NPP 在北方森林要高于热带森林，因此北方森林的单位叶面积的木质部生物量更高。Webb 等（1983）发现北美不同植物群落间地上 NPP 和叶生物量之间呈对数关系，一些沙漠植物群落的这一比值更高（图 5.6）。与雨量丰沛区域的群落相比，沙漠灌木林分配给木质部生长的生物量相对较低（Jordan 1971），这可能是大部分生物量被分配到根部的原因（Wallace et al.1974，Mokany et al. 2006）。

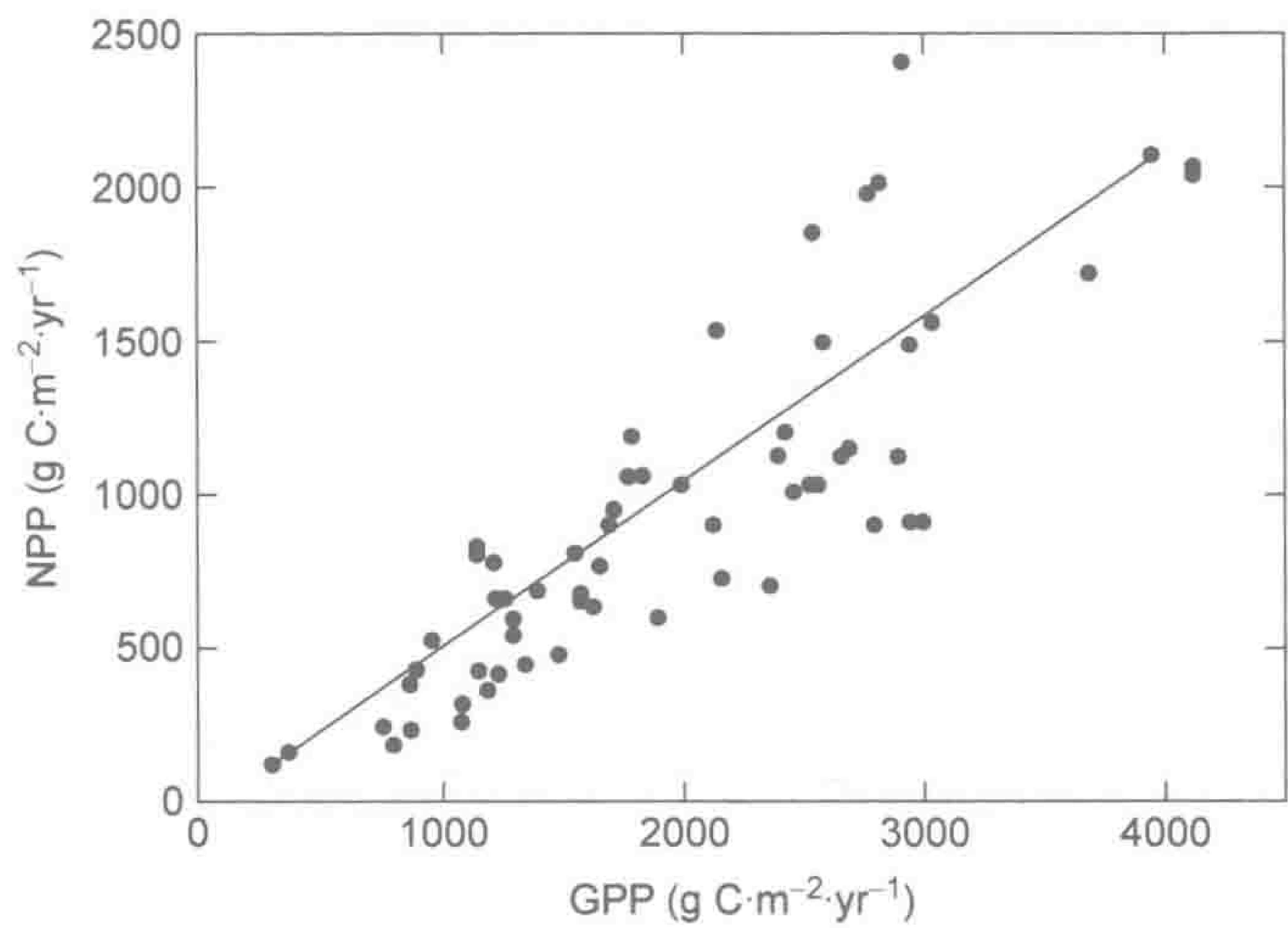


图 5.5　不同类型森林净初级生产量（NPP）和总初级生产量（GPP）间的关系。
来源：DeLucin et al.（2007）

由于根系测定困难，多数 NPP 研究只包括地上部分数据。森林生态系统的根生物量占总生物量的 20%~40%（Vogt et al. 1996，Poorter et al. 2012）；在大多数植物群落中，根系组织的年生长量占较大一部分 NPP，在较大的植物个体大小范围内平均为 15%~25%（Pan et al. 2006，Niklas and Enquist 2002，以及 2010 年与 K.Niklas 的私下交流）。一部分 NPP 以可溶性有机物形式通过根系分泌损失，在特定环境下这一损失可达 20%（van Hees et al. 2005，Fahey et al. 2005）[①]。虽然在高 NPP 地区根系生长绝对量是最大的（Raich and Nadelhoffer 1989，Aerts and Chapin 2000），但在贫瘠土壤中树木分配更高比例的光合作用产物给根系生长（Axelsson 1981，Gower et al.1992，Powers et al. 2005）。

在美国田纳西州一林地，Edwards 和 Harris（1977）发现根系生长过程和死亡向土壤输送 733 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$，而地上生物量仅输送 685 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（Reichle et al.1973a）。同样，在美国华盛顿针叶林（表 5.1）和哈伯德河落叶林（Fahey and Hughes 1994），根系占 NPP 的一半以上。在许多草地生态系统中，NPP 分配到根系的比例更高（Lauenroth and Whitman 1977，Warembourg and Paul 1977）。

① 研究者用“总地下生物量分配”（total belowground allocation）来描述对根系和菌根呼吸、根系分泌物损失、根系生长量的 GPP 分配。通常只有根系生长量被认为是 NPP 的组分（Raich and Nadelhoffer 1989）。

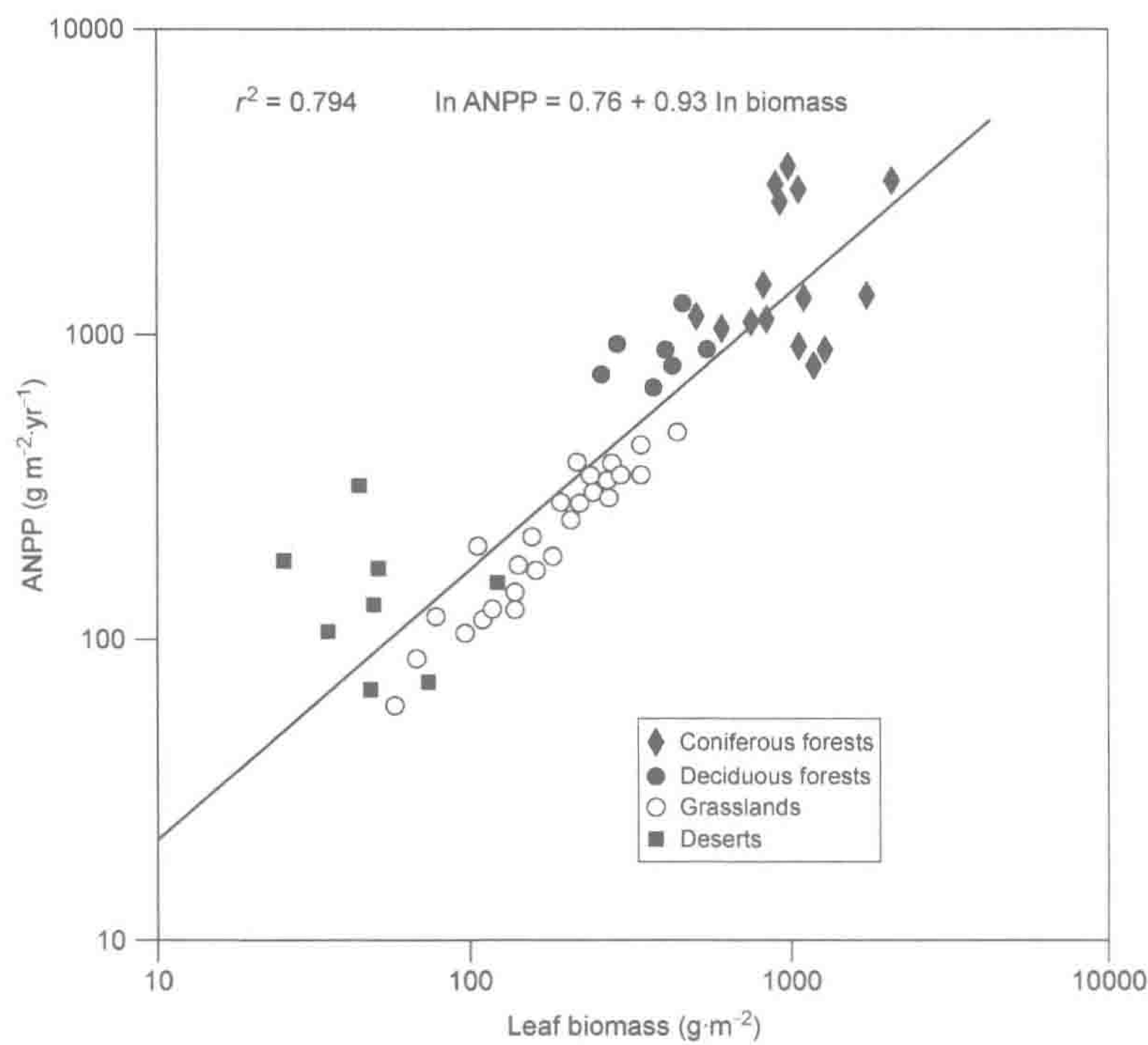


图 5.6 根据北美不同生态系统观测数据，Webb et al.（1983）发现年地上生物量（ANPP）和叶生物量之间的显著线性关系。

图中文字：Leaf biomass：叶生物量。

表 5.1 美国华盛顿州 Cascade 山区 23 年和 180 年树龄的冷杉林（*Abies amabilis*）净初级生产量（NPP）

	23 年树龄		180 年树龄	
	$g \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$	%	$g \cdot m^{-2} \cdot y^{r-1}$	%
地上生物量				
生物量增量				
乔树总量	426		232	
灌木茎	6		<1	
总计	432	18.37	232	9.33
碎屑生物量				
落叶	151		218	
死亡量	30			
草本层周转率	32		5	
总计	213	9.06	223	8.97
地上总生物量	645	27.42	455	18.30
地下生物量				
根系				
细根（≤2 mm）	650	27.64	1290	51.87
纤维质细根	571		1196	
菌根	79		94	
粗根（>2 mm）	358		324	
被子植物细根周转率	373		44	
根总周转率	1381	58.72	1658	66.67
菌根真菌组分	326	13.86	374	15.04
地下总生物量	1707	72.58	2032	81.70
生态系统总量	2352	2352	2487	

来源：Vogt et al.（1982），美国生态学会授权使用。

尽管地上和地下生物量之间关系密切（Cairns et al. 1997，Enquist and Niklas 2002，Mokany et al. 2006，Cheng and Niklas 2007），但尚不足以应用该关系来预测全球 NPP 在植物根和茎间的分配（Nadelhoffer and Raich 1992，Gower et al. 1996，Litton et al. 2007）。

相当数量的植物光合产物被输送到地下支持直径小于 2 mm 的根生长，即所谓的细根。每平方米草地土壤中细根总长度可能超过 100 km（Jackson et al. 1997）。在大多数生态系统中，每年有约一半的细根死亡（Gill and Jackson 2000），与应用透明土壤管（即微根窗，minirhizotrons）的观测结果一致（Strand et al. 2008，Eissenstat and Yanai 1997）。然而，应用同位素示踪的碳消失研究表明一些细根非常长寿，有时超过 5 年（Matamala et al. 2003，Gaudinski et al. 2001，Riley et al. 2009）。也许，多数根系由大量相对短寿命的根和一小部分长寿命的根组成（Joslin et al. 2006，Gaudinski et al. 2010）。

5.5　净生态系统生产量和涡度相关研究

只要植物生长，总会将部分 NPP 用于生物量的累积，剩下部分 NPP 被食草动物和分解者所消耗，将有机碳转化为 CO_2 释放回大气。我们将净生态系统生产量（net ecosystem production，NEP）定义为：

$$\text{NEP} = \text{NPP} - (R_h + R_d) \tag{5.6}$$

和

$$\text{NEP} = \text{GPP} - (R_p + R_h + R_d) \tag{5.7}$$

式中，R_p、R_h、R_d 分别为植物呼吸量、草食动物采食量和分解者分解量[①]。除了不同寻常的环境，NEP 是 NPP 的一部分。树龄较小林地的 NEP 约占 50%NPP，但树龄较大林地的生物量不再继续累积，几乎全部 NEP 成为小幅增加的土壤有机质（Schlesinger 1990，Law et al. 2003，Pregitzer and Euskirchen 2004）。

近年来，大气科学家通过计算单位足印（footprint，一般为 1 m^2）之上假设空间体积的 CO_2 净吸收量来间接估算整个生态系统的净生态系统生产量。这一方法具有一定的理论支持，即如果大气圈和生物圈间没有碳交换，比如在停车场上空，我们可预测地表上空任何高度大气 CO_2 浓度是均一的，其浓度相当于对流层的全球 CO_2 浓度（约 400ppm，表 3.1）。相反，在林地冠层，白天因光合作用消耗 CO_2，而由于生物分解作用使土壤表面 CO_2 富集。这一 CO_2 浓度高度差异在有风的环境中也存在。风可以从生态系统外输入新鲜空气，也可以混合林地内部空气形成均一的 CO_2 浓度。因此，如果测定林地不同高度 CO_2 浓度和新鲜空气的输入量，我们可以估算维持 CO_2 浓度高度差异的碳吸收量或 CO_2 释放量。结合高度和时间，这一测定结果可表示林地或其他植被类型的净 CO_2 交换量，即生态系统净生产量（NEP）。

假设在一个由单一植被覆盖的广袤的生态系统中存在一大气 CO_2 浓度垂直剖面，当空气通过假设的地表 1 m^2 足印之上空气柱时，其进入和离开时不同高度的 CO_2 浓度是一样的。只有在冠层上部来风和涡流驱动的空气迁移出入才会与大气发生气体交换。可同时跟踪 CO_2 浓度变化和空气垂直速度的净碳交换涡度相关测量（eddy-covariance

① 在进行大面积研究时，NEP 有时被定义为净生物群生产量（net biome production，NBP）（Randerson et al. 2002）。

measurements）已在世界各地大量部署。这个方法需要一个在不同高度装备有风速和 CO_2 浓度测定的塔（图 5.7）。在均一植被类型且地形平坦的地区，由于空气湍流影响最小，涡度塔的测定效果最好（Baldocchi 2003）。涡度相关测量可同时测定多种气体净通量（如 CO_2 和水蒸气），因此可以进行生态系统水平的光合作用水分利用效率（WUE）研究（图 5.8）[①]。夜晚 CO_2 释放通量代表了生态系统总呼吸量。假设夜晚 CO_2 通量代表全天 24 h 呼吸通量，GPP 可由 NEP 按式（5.7）计算获得[②]。



图 5.7　美国北卡罗来纳州一落叶林地的涡度相关测定系统（通量塔）。
来源：杜克大学 G. Katul 友情提供。

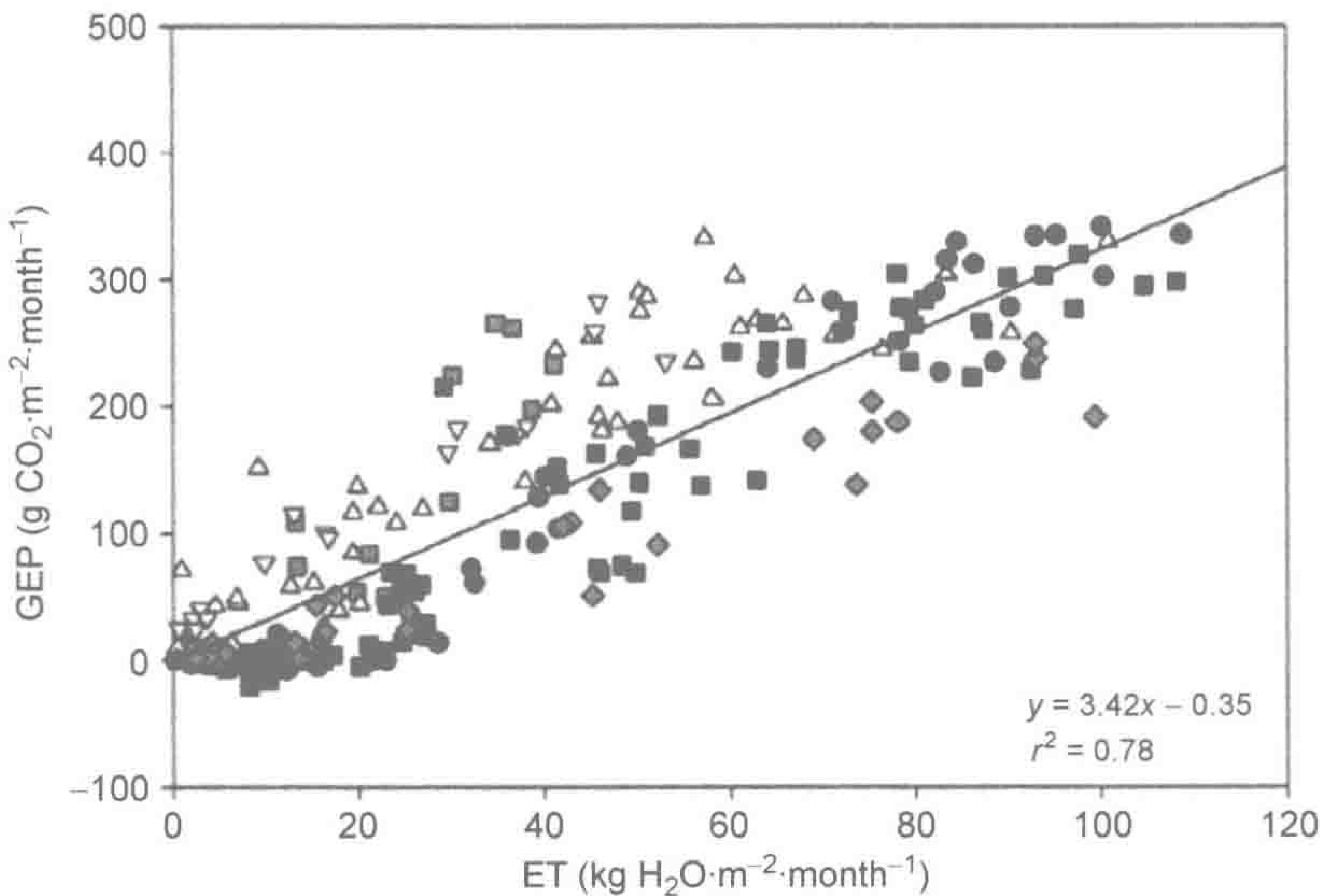


图 5.8　涡度相关测定获得的温带不同落叶林月总初级生产量（GEP）和蒸发散（ET）。图中直线斜率代表水分利用效率估算，相当于 1.4 mmol·mol^{-1} [式（5.3）]。
来源：Law et al.（2002）

① 由对大气 CO_2 消失感兴趣的大气科学家们研制而来的涡度相关测定方法，将植物吸收 CO_2 设置为负值。通过收获法估算生态系统碳储量增量的生态学家则认为 NEP 为正值。因此，涡度相关测定得到–100g C·m^{-2}·yr^{-1} 的 NEP 等于林学研究者报告的 100g C·m^{-2}·yr^{-1} 的 NEP，两者都表示生态系统净碳储量增加。在本书中，我们通常采用后一种表达方法，NPP 和 NEP 均为正值，表示植被净碳吸收量。

② 涡度相关研究中的净碳吸收量有时表示净生态系统交换量（NEE）。

比较传统收获法和涡度相关法测得的 NEP 差异是非常有意思的（表 5.2）。Barford 等（2001）在美国马萨诸塞州哈佛森林一落叶林地使用涡度相关方法连续 8 年测得 GPP 为 1300 g C·m^{-2}·yr^{-1}，其总呼吸量为 1100 g C·m^{-2}·yr^{-1}，初步估算出木质部和土壤有机质碳净扣留量（或 NEP）为 200 g C·m^{-2}·yr^{-1}。传统收获法独立测定估算得到 NEP（或碳净储量）则为 160 g C·m^{-2}·yr^{-1}，误差约为 20%~25%。

表 5.2　传统收获法（H）和涡度相关法（CV）测定的幼龄温带及寒带林地生态系统 GPP、NPP 和 NEP（单位：g C·m^{-2}·yr^{-1}）

生态系统类型	树龄	方法	GPP	NPP	NEP	文献
赤松（*Pinus sylvestris*）（芬兰）	40	CV	1005		185	Kolari et al. 2004
		H			228	
红云杉（*Picea rubens*）（美国缅因州）	90	CV	1339		174	Hollinger et al. 2004
火炬松（*Pinus taeda*）（美国北卡罗里纳州）	16	CV	2238		433	Juang et al. 2006
		H		986	428	Hamilton et al. 2002，McCarthy et al. 2010
湿地松（*Pinus elliottii*）（美国佛罗里达州）	24	CV	2606		675	Clark et al. 2004
		H			745	
黄松（*Pinus ponderosa*）（美国俄勒冈州）	56~89	CV	1208		324	Law et al. 2000
		H		400	118	Law et al. 2003
混合落叶林（美国马萨诸塞州）	60	CV	1300		200	Barford et al. 2001
		H			160	
混合落叶林（美国密歇根州）	85	CV			151	Gough et al. 2008
		H	654		153	

在美国密歇根州一林地实验中，Gough 等（2008）指出生物测量法（收获法）和气象法（涡度相关法）估算的 NPP 差异与较迟季节的光合作用有关，在这一季节碳储存量大于生长所需。五年平均 NPP 两者相差小于 1%。遗憾的是，很多利用涡度相关测定的研究人员没有同时用传统收获法验证其田间测定的碳累积量（Luyssaert et al. 2009）。

涡度相关估算碳吸收量可应用于广泛的情形，比如生态系统水平的城市碳净平衡研究。尽管拥有可观的森林覆盖率，美国巴尔迪摩（Baltimore）郊区净排放碳量为 361 g C·m^{-2}·yr^{-1}，人均净排放碳为 241 kg C·yr^{-1}（Crawford et al. 2011）。其他国际大城市甚至具有更高的碳净排放通量，反映了植物 CO_2 吸收与用于供热和交通的化石燃料燃烧 CO_2 排放间的平衡（Crawford et al. 2011，Bergeron and Strachan 2011）。

5.6　净初级生产量去向

如式（5.6）定义，NEP 相当于一生态系统有机物净累积量，大部分为树木生长量和土壤有机质增量。即使是生长停滞的老龄林土壤，有机质仍持续增加（Luyssaert et al. 2008，Law et al. 2003，Schlesinger 1990，Zhou et al. 2006）。只有少部分光合产物以其他方式累积于生态系统中，包括植物组织中草酸钙和碳酸钙（Stone and Boonkird 1963，Braissant et al. 2004，Cailleau et al. 2004）及土壤碳酸钙（第 4 章）。未被食草动物食用的残留 NPP 大多数通过分解生物呼吸作用产生 CO_2。陆生植被还会遭受火灾，包括一

些草地的年度火灾和部分林地的百年一遇火灾。火灾将碳返回大气，大部分为 CO_2，与大型广谱食草动物相当。

尽管在调控林地生产力和养分循环中起着重要作用（第 6 章），食草动物消耗的植物组织一般小于 20%的陆地生态系统 NPP（Mispagel 1978，McNaughton et al. 1989，Cyr and Pace 1993，Cebrian and Larigue 2004）。这个比值在虫灾暴发时更高（Kurz et al. 2008）。食草动物对叶片和根的采食可能对 NPP 的间接影响要大于直接采食影响（Reichle et al. 1973b，Lewellyn 1975，Ingham and Detling 1990）。全球食草动物仅消耗约 5%的陆地 NPP（Whittaker and Likens 1973），而分解生物呼吸作用消耗残留 NPP 的大部分（第 11 章）。

一小部分有机碳被溪流和地下水携带出生态系统（第 8 章），在生态系统界外通过呼吸作用生成 CO_2 排放到大气，一般在 $1\sim10\ g\ C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$，或小于 1%的全球陆地 NPP（Schlesinger and Melack 1981）。同样，植物产生挥发性有机物（volatile organic compound，VOC）并排放到大气，在生态系统界外被羟基自由基氧化，代表了一小部分 NPP 损失（第 3 章，Kesselmeier et al. 2002）。异戊二烯排放曾用涡度相关法测定（Rinne et al. 2000）。

全球自然界植物还原性碳化合物释放量可能超过 $1\times10^{15}g\ C\cdot yr^{-1}$ 或约 2%NPP（Guenther 2002，Laothawornkitkul et al. 2009）。这一小部分包括了大气 CO 和 CH_4（第 11 章）。经溪流和挥发性有机物损失的有机碳化合物解释了为什么 NEP 不总是直接等同于生态系统有机物新增量的原因（Lovett et al. 2006，Chapin et al. 2006，Kindler et al. 2011）。

5.7 初级生产量和生物量遥感监测

收获测量法和涡度相关法对 NPP 测算需要大量人力且仅适用于小区域。由于植被生产力在景观尺度上变化巨大，以收获测量法估算区域生产力的费用是无法承受的。在过去数十年，一颗 NASA 卫星，即中分辨率成像分光计（MODIS），提供了大区域整合 GPP 用于全球变化研究（Running et al. 2004）。MODIS 替代了一系列早期用于估算全球 NPP 的老卫星，包括 LANDSAT 和 NOAA-AVHRR（Box et al. 1989，Field et al.1998）。

GPP 的卫星遥测是基于叶绿体和其他组成间不同的光吸收。绿色植物之所以是绿色，是因为叶绿体偏好吸收太阳光谱中的红光和蓝光，反射大部分绿光到我们眼睛。尽管对 760 nm 波长红光吸收最强，叶绿素对 800~1200 nm 的红外光谱吸收很少。因此，卫星通过测量表面反射光的可见光光谱和红外光谱组成，提供一个用于表征地球表面“绿度（greenness）”的指标（图 5.9）。裸土表面对红光和红外光反射率相似，叶绿体由于吸收红光使得植被反射的红外/红光比值远大于 1.0。

归一化植被指数（normalized difference vegetation index，NDVI）由下式计算：

$$NDVI=(NIR-VIS)/(NIR+VIS) \tag{5.8}$$

式中，NIR 和 VIS 分别代表可见光谱近红外光和可见光的反射率。这个指数最小化了背景反射率变化的影响，突出了绿色植被密度数据的变化。假设绿度与叶面积（LAI）[①]直接相关、并且 LAI 作为指数可很好地表征 NPP，NDVI 指数可用于地球陆地表面绿度制图，并通过卫星测定绿度来估算 NPP（Gholz 1982，图 5.6 和图 5.10）。

① 生态系统生态学家通常用 1 m^2 表面存在的叶面积总量作为叶面积。叶面积指数的单位是 m^2/m^2。

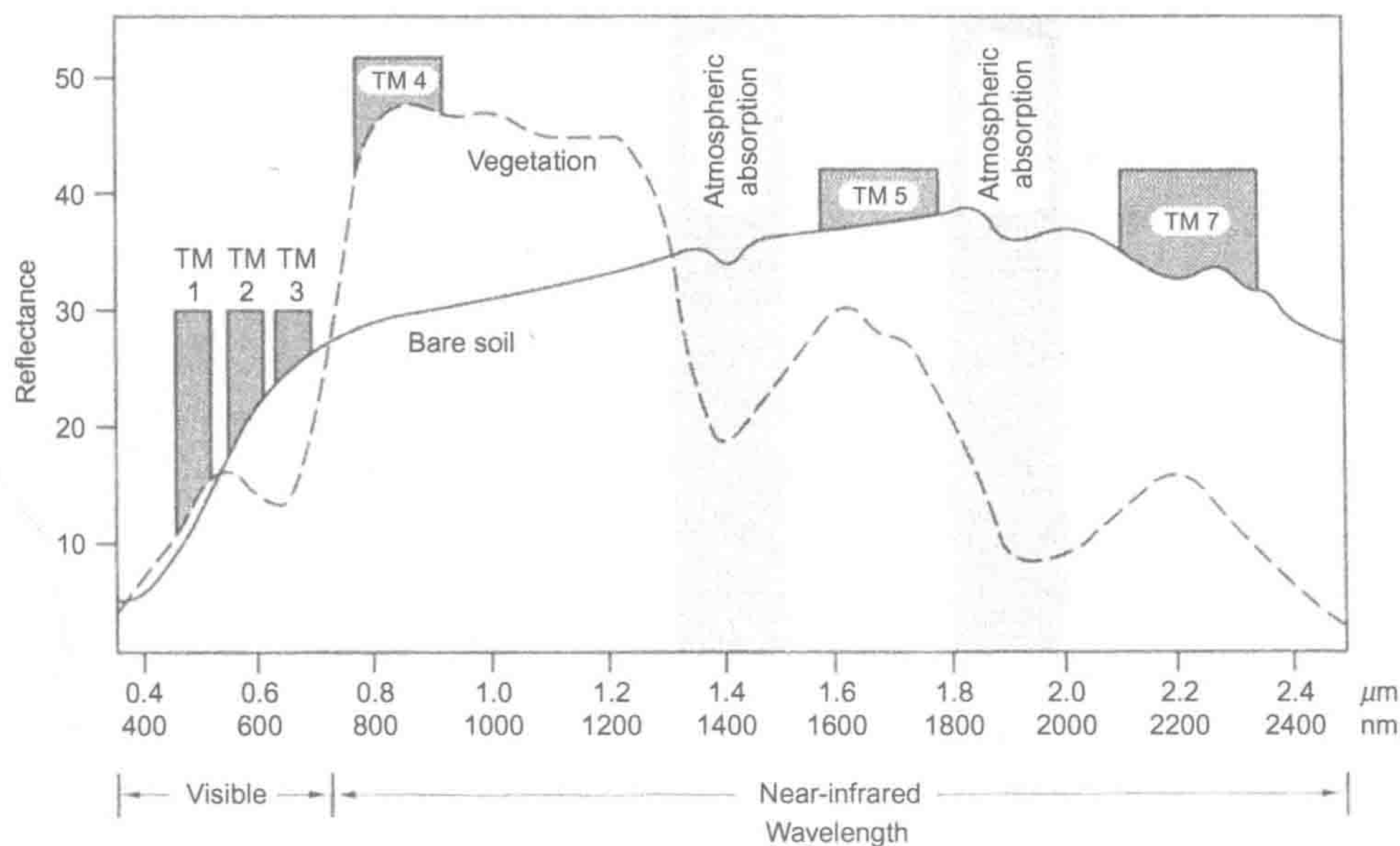


图 5.9　LANDSAT 卫星测定的土壤（实线）和叶表面（虚线）反射的部分太阳光谱。

图中文字：Reflectance：反射率，Visible：可见光，Near-infrared：近红外光，Wavelength：波长，Bare soil：裸土，Vegetation：植被，Atmospheric absorption：大气吸收。

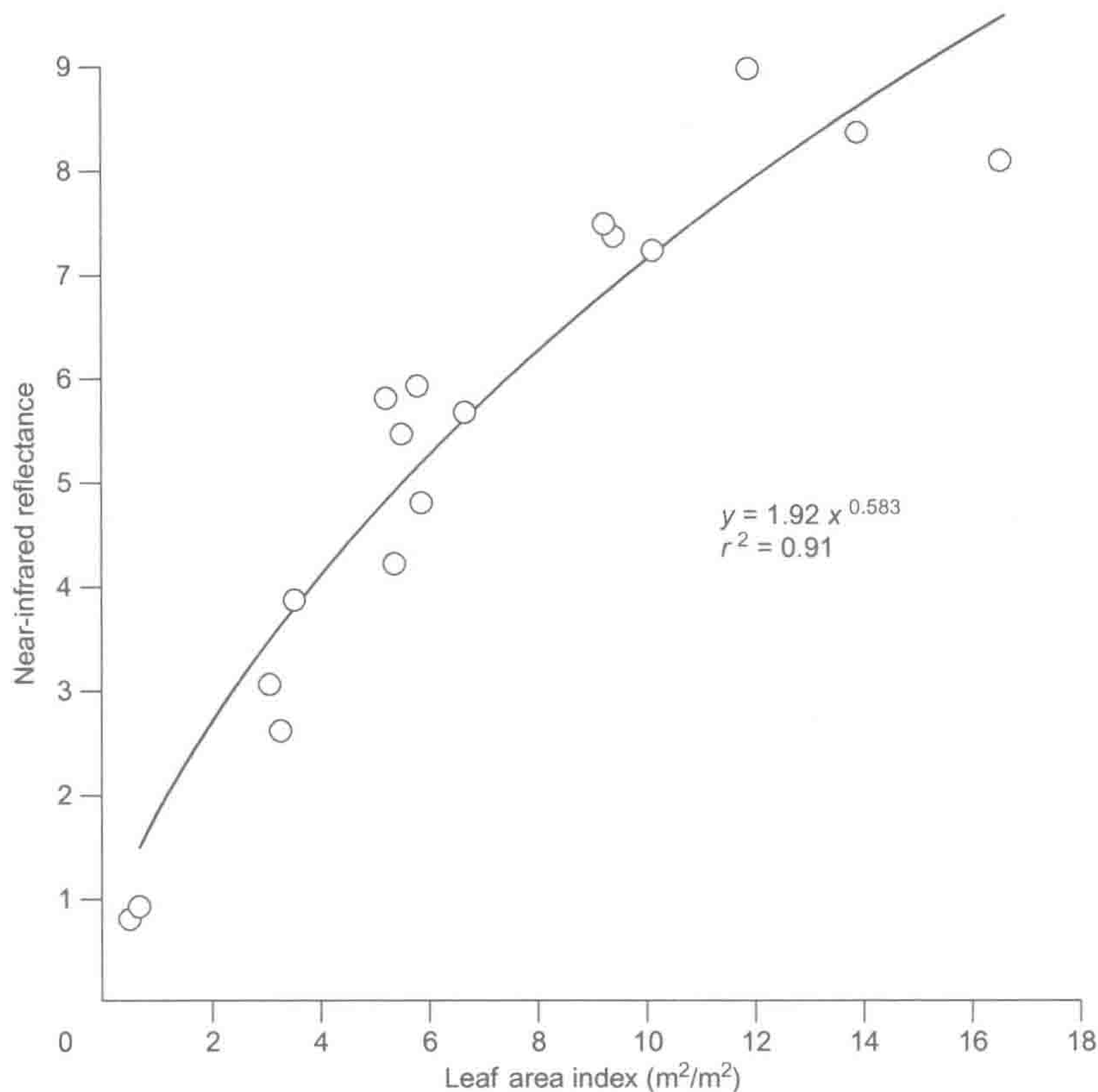


图 5.10　美国西北部林地叶面积指数（LAI）相关的红光和近红外光谱（LANDSAT 卫星 TM4 和 TM3 通道，图 5.9）反射比率。

来源：Peterson et al.（1987）

在过去十年，MODIS 卫星根据式（5.9）的假设函数进行 GPP 估算：

$$GPP = \varepsilon \times NDVI \times PAR \tag{5.9}$$

式中，ε 为测定系数，表示不同生态系统植物生长的太阳能转化效率（Field et al. 1995）；PAR 指有效光合辐射。在 1 km 的地球陆地表面空间尺度上，每 8 天计算估值（Running et al. 2004）。现在，卫星 NDVI 测定与影响 ε 值的陆地表面气象条件独立监测相耦合。在不久的将来，卫星可能直接估测 ε 值（Grace et al. 2007，Hiker et al. 2011，Frankenberg et al. 2011）。

生物量遥感估算比 LAI 和 NPP 遥感估算的难度更大。合成孔径雷达（synthetic aperture radar，SAR）通过木质生物量水分吸收微波辐射来测量植被生物量（Le Toan et al. 2011，图 5.11）。生物量估算曾用雷达或激光雷达（LiDAR）估测与生物量直接相关的林层高度（Treuhaft et al. 2004，2010；Shugart et al. 2010）。Boudreau 等（2008）综合野外观测数据和机载与卫星 LiDAR 系统测定的林高估算加拿大魁北克地区林地生物量。相似的技术也被应用于哥斯达黎加和巴西的热带雨林生物量估测（Dubayah et al. 2010，Drake et al. 2003，Asner et al. 2010，Clark et al. 2011）。

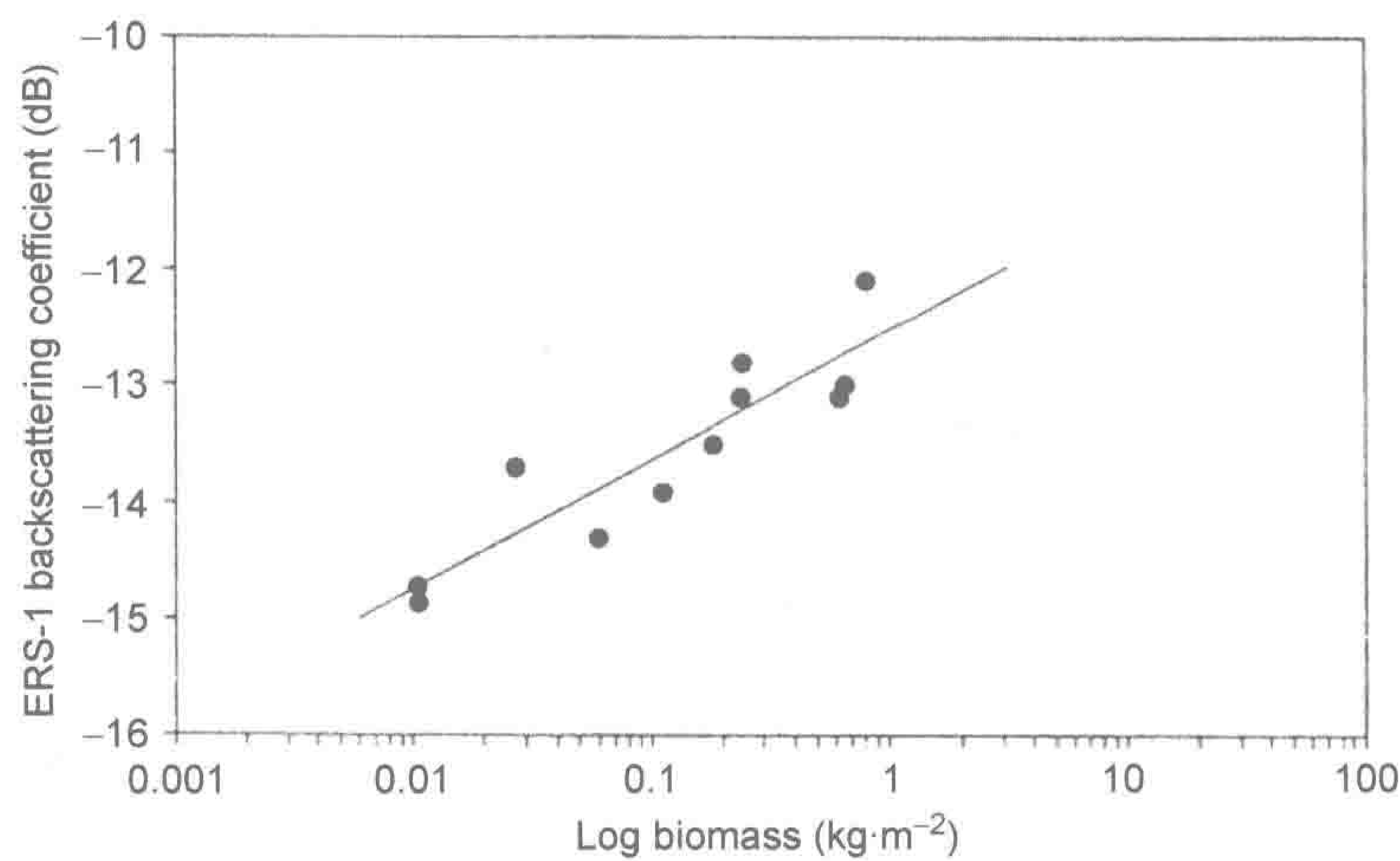


图 5.11 美国北卡罗来纳州中部幼林火炬松（*Pinus taeda*）林地的反射微波辐射（背反射系数），由机载 SAR 测定。

来源：修改自 Kasischke et al.（1994）

5.8 全球净初级生产量和生物量估算

Beer 等（2010）根据 MODIS 卫星 8 年的观测估算了全球 GPP 为 123×10^{15} g C·yr^{-1}（比较 Jung et al. 2011）。一般来说，一半的 GPP 被呼吸作用消耗，故全球陆地净初级生产量约为 60×10^{15} g C·yr^{-1}；这一数值接近早前根据模型和收获法汇总的估算值范围的上限（45×10^{15}~65×10^{15} g C·yr^{-1}），该估算值范围来自于 Whittaker 和 Likens（1973）、Lieth（1975）、Melillo 等（1993）、Field 等（1998）、Saugier 等（2001）、DelGrosso 等（2008）和 Ito（2011）等的研究。如学界预测的一样，全球陆地生态系统 NPP 分布地图中最高值出现在热带雨林地区，最低值出现在沙漠和冰盖等极端地区（图 5.12）。

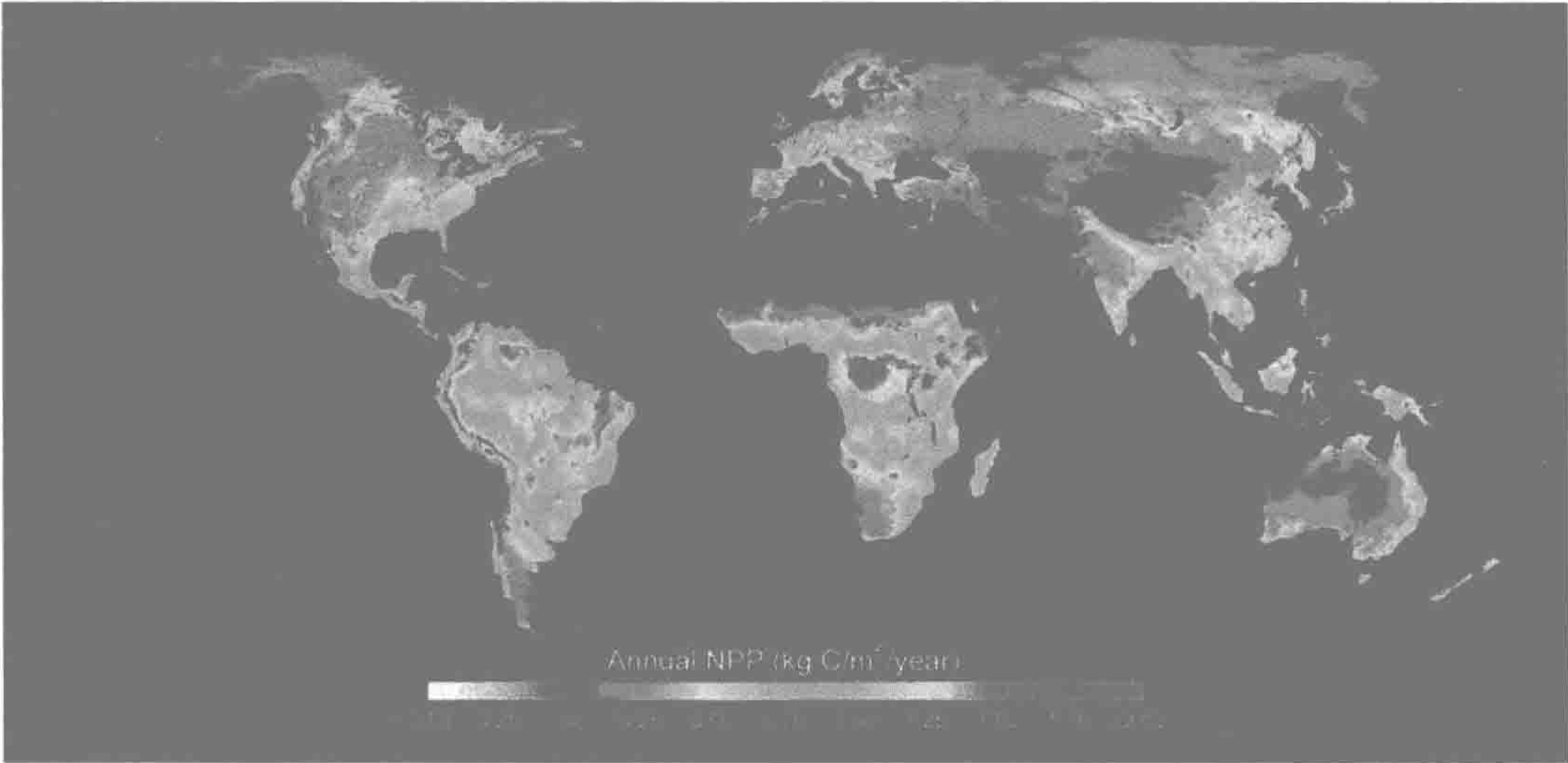


图 5.12　基于 MODIS 数据计算的 2002 年全球陆地 NPP 分布。
来源：Running et al.，2004，Figure 5 in *BioScience*（2004 年 6 月），授权使用。
图中文字：Annual NPP：年净初级生产量。

收获法和涡度相关法汇总的数据亦表明森林初级生产力最大在热带，随纬度升高而下降至北方针叶林和灌木苔原的低值（表 5.3）。在季节分明的环境中，光合作用速率通常随温度变化而改变（Lange et al. 1974，Gunderson et al. 2010）。多数生态系统日 NPP 相似，由温度和水分调控的生长季长短决定了年 NPP（Kerkhoff et al. 2005）。在欧洲森林中，北方林地生长季因低温缩短，净生态系统生产量较低；相对于生态系统呼吸作用消耗，其 GPP 降低（Valentini et al.2000，Janssenes et al. 2001，Van Dijk and Dolman 2004）。随降水量递减梯度，NPP 从林地向草原递减，多数沙漠地区 NPP 最低（Knapp and Smith 2001）。干旱年份，在所有的生物中，植物对雨水利用效率最高，在众多生态系统中，植物雨水利用效率可达到 0.21 g C·mm^{-1} 降雨（WUE=0.315 mmol/mol）[式（5.3），Huxman et al. 2004]。

表 5.3　陆地生态系统生物量和净初级生产量

生物群落	面积（10^6 km^2）	NPP（g C·m^{-2}·yr^{-1}）	总 NPP（10^{15} g·C·yr^{-1}）	生物量（g C·m^{-2}）	总植物碳库（10^{15} g C）
热带森林	17.5	1 250	20.6	19 400	320
温带森林	10.4	775	7.6	13 350	130
北方森林	13.7	190	2.4	4 150	54
地中海灌丛林	2.8	500	1.3	6 000	16
热带疏林草地/草地	27.6	540	14.0	2 850	74
温带草地	15.0	375	5.3	375	6
沙漠	27.7	125	3.3	350	9
北极苔原	5.6	90	0.5	325	2
作物	13.5	305	3.9	305	4
冰原	15.5				
总计	149.3		58.9		615

来源：引自 Saugier et al.（2001）
注：假定植物组织含碳量为 50%。

温度和水分调控 NPP 的重要性证据在区域性生产力比较时得以体现，尤其随海拔梯度变化时。Whittaker（1975）发现美国东部山地林地净初级生产量随海拔升高而下降，认为是温度下降引起（比如生长季变短）。在美国降水稀少的西南地区，NPP 随海拔梯度升高而增加，群落由沙漠和灌木林地递变为山地森林（Whittaker and Niering 1975）。Sala 等（1988）发现了美国中部草原 NPP 和降水的直接关系。汇总全球生物群落数据表明，温度和年均降水量与 NPP 显著相关（Scurlock and Olson 2002，图 5.13 和图 5.14）。

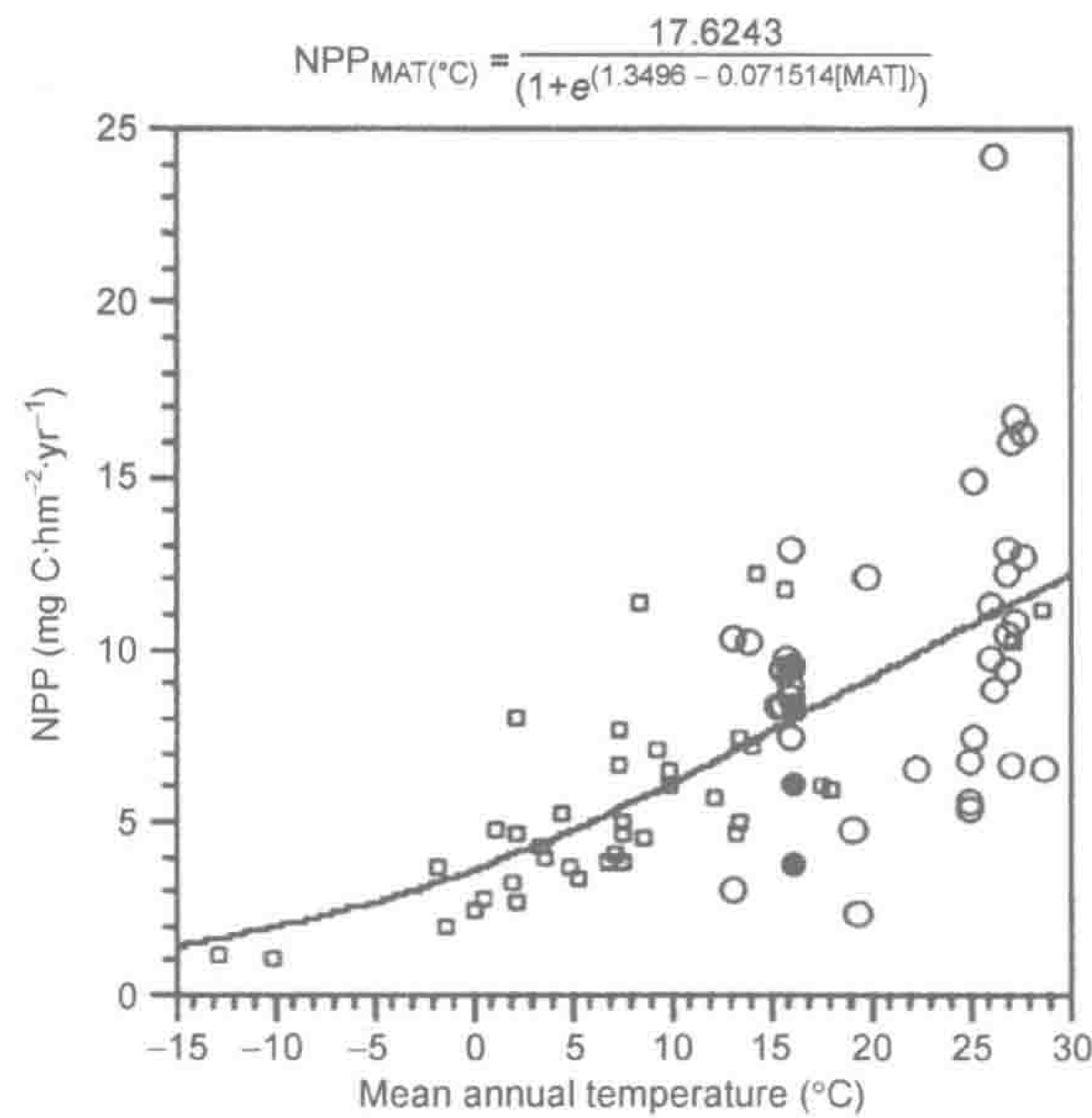


图 5.13　全球森林 NPP 与年均温。
来源：Schuur（2003），美国生态学会授权使用。

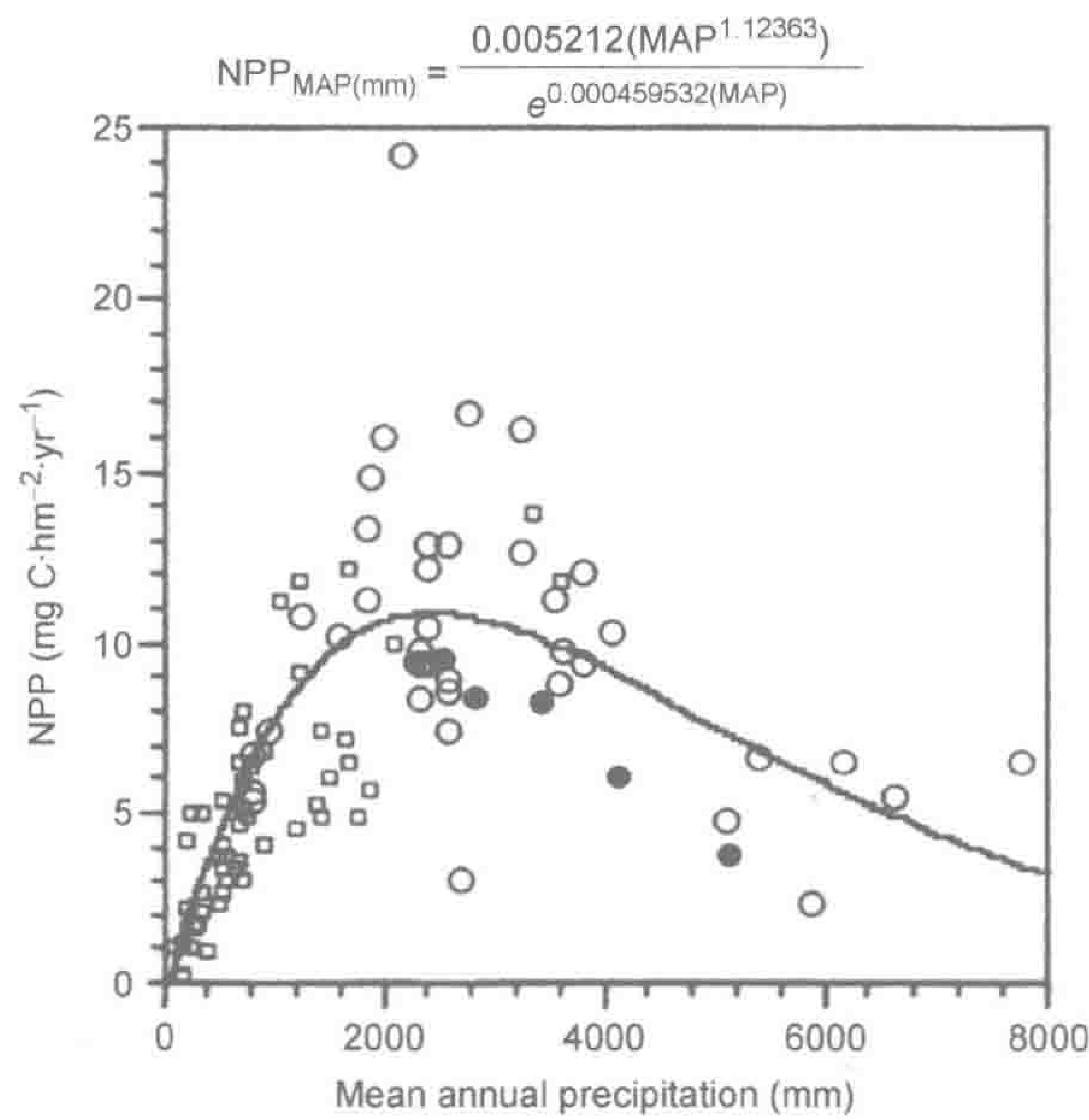


图 5.14　全球森林 NPP 与年均降水量。
来源：Schuur（2003），美国生态学会授权使用。

美国西北部森林 NPP 和 LAI 直接与当地水平衡相关，即生长季当地降水输入和地表径流及蒸腾作用所致的土壤水分损失间的差值（Grier and Running 1977，Gholz 1982）。Rosenzwig（1968）结合温度和降水量计算实际蒸腾作用，表明温带生态系统蒸腾作用和 NPP 呈正相关（比较 Webb et al. 1978）。这一相关性强度部分来自于温度和降水量对土壤养分周转微生物过程的影响（第 6 章）。在温带地区，养分有效性常决定了不同区域间 NPP 的差异（Pastor et al. 1984）。在阳光和水分充足的热带雨林，NPP 与温度和降水量之间的关系弱化，局部土壤肥力状况更加重要（Brown and Lugo 1982，Cleveland et al. 2011）。

根据全球收获法数据汇总，陆地植物总生物量估计在 560×10^{15}~615×10^{15} g C 之间（Olson et al. 1983，Saugier et al. 2001）。根据陆地随机取样估算，美国林地总生物量约为 18×10^{15} g C（Blackard et al. 2008），中国和印度林地总生物量分别为 4.75×10^{15} g C 和 2.9×10^{15} g C（Fang et al. 2011，Kaul et al. 2011）。与之相比，巴西热带林地总生物量约为 50×10^{15} g C（Nogueria et al. 2008）。生物量/NPP 比值可表征碳原子在植物组织内的平均滞留时间［式（3.3）］。全球生物量/NPP 比值（碳原子平均滞留时间）约为 10 年，但其变异范围从沙漠地区的 4 年到部分林地的 20 年以上（表 5.3，Fahey et al. 2005）。美国平均碳原子滞留时间为 5 年，由全美林地生物量（18×10^{15} g C）除以 NPP（3.5×10^{15} g C·yr^{-1}）得到（Xiao et al. 2010）。当然，这些数值都是加权平均值。在林地中，一些组织（如叶片）只存在几个月的时间，但木质部可存留上百年。

如表 5.3 所示，将陆地植被分成不同类别，并根据尽可能多的野外研究数据，将 NPP 和生物量平均值赋给不同植被类别来计算全球估值。植被分类是比较主观的，而且各个类别陆地面积也变化很大（Golley 1972）。另外，NPP 数据也不反映实际均值，因为生态学家通常选择成熟且发育良好的群落来研究。研究样区随机选择通常给出较低的区域数值（Botkin and Simpson 1990，Botkin et al. 1993，Jenkins et al. 2001）。NPP 和生物量遥感估算具有一定优势，包括了研究区所有的变化（Zhang and Kondragunta 2006）。尽管损失一些局地精度，MODIS 能持续地实际估算大尺度的 NPP（Pan et al. 2006）。

5.9　净初级生产量和全球变化

文明伊始，人类通过收获地球净初级生产量来满足食物、燃料和纤维的需求。事实上，本书的每一页都曾经是一颗活树的一部分。耕地和牧场现占据了 40%的世界陆地表面（Ellis et al. 2010，Goldewijk et al. 2010，Ramankutty and Foley 1998，Sterling and Ducharne 2008），热带林地被砍伐，大部分用于耕地，估计达到 5.6×10^6~5.8×10^6 $hm^2 \cdot yr^{-1}$（Archard et al. 2002，DeFries et al. 2002）[①]。人类目前直接或间接使用 11%~24%的陆地表面潜在 NPP（Haberl et al. 2007，Imhoff et al. 2004b），最终大部分以 CO_2 返回大气。人类活动对陆地表面影响年增加 40%的光合作用总量（Vitousek et al. 1986）。人类单一物种对 NPP 如此高的消耗预示着地球上其他物种不容乐观的未来。

---

① 各个国家林业数据来自于世界粮农组织全球森林资源普查评估，www.fao.org/forestry/fra/fra2010/。森林覆盖总损失率约 4 倍于局部干扰地区林地净再生率（Hansen et al. 2010）。2004~2011 年间，亚马孙盆地森林砍伐率显著下降（Davidson et al. 2012）。美国森林砍伐率约为 1×10^6 $hm^2 \cdot yr^{-1}$（Masek et al. 2011），综合砍伐和造林面积，过去 10 年美国森林面积呈净增加。

在地球上，人类对自然植被的收获是不均一的。热带地区高收获率由异地耕地的抛荒和再生过程所平衡（Imhoff et al. 2004b）。美国东南沿海平原幼龄林地储存量为 90 000 t $C\cdot yr^{-1}$，相当于 100 g $C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$（$90\times10^{9}$ g $C\cdot yr^{-1}$）的 NEP（Binford et al. 2006，Delcourt and Harris 1980）。同样，欧洲再生林也呈净储存（Peters et al. 2010，Luyssaert et al. 2010）。随着城市面积的扩张，美国东南部总 NPP 下降了 0.4%（Milesi et al. 2003）。Imhoff 等（2004a）估计全美因城市扩张损失了 1.6%的 NPP。

在美国大平原地区，灌溉和施肥农田较当地自然生态系统增加约 10%的 NPP（Bradford et al. 2005）；然而，在大多数地区，农田是大气 CO_2 的净排放源（即负的 NEP），尤其当包括农用柴油在内的 CO_2 排放时（West et al. 2010）。

火灾是地球陆地生态系统的一个自然组成，尤其在热带稀树草地地区（Cahoon et al. 1992）。然而，人类的开垦活动加剧了全球火灾程度（Bowman et al. 2009，Mouillot and Field 2005）。据估计，全球火灾 CO_2 排放量在 1.4×10^{15}~3.6×10^{15} g $C\cdot yr^{-1}$（van der Werf et al. 2003，Mouillot et al. 2006，Schultz et al. 2008，Mieville et al. 2010）；火灾也是全球一系列微量气体的来源（Andreae and Merlet 2001，Jain et al. 2006，第 3 章和第 6 章）。1997 年，印度尼西亚加里曼丹岛大火一年排放了 0.81×10^{15}~2.57×10^{15} g C 到大气中（Page et al. 2002）。近年来火灾也是北方森林的主要碳损失途径（Kasischke et al. 1995，Bond-Lamberty et al. 2007）。许多生态学家预测全球气候变化将会增加火灾发生频率。

化石燃料和生物质的燃烧导致大气 CO_2 浓度上升，增加了光合作用反应底物的有效性［式（5.2）］。早期的高 CO_2 植物响应控制试验研究发现，CO_2 浓度倍增平均增加 31%的木本植物生长量（Curtis and Wang 1998，Wang et al. 2012）。需要指出的是，不施肥条件下植物生长响应水平很低（Thomas et al. 1994，Hattenschwiler et al. 1997，Poorter and Perez-Soba 2001），因此，研究者应用开放式 CO_2 增肥技术（free-air CO_2 enrichment，FACE）在不同生态系统建立了大尺度的长期实验（图 5.15，Hendrey et al. 1999）。

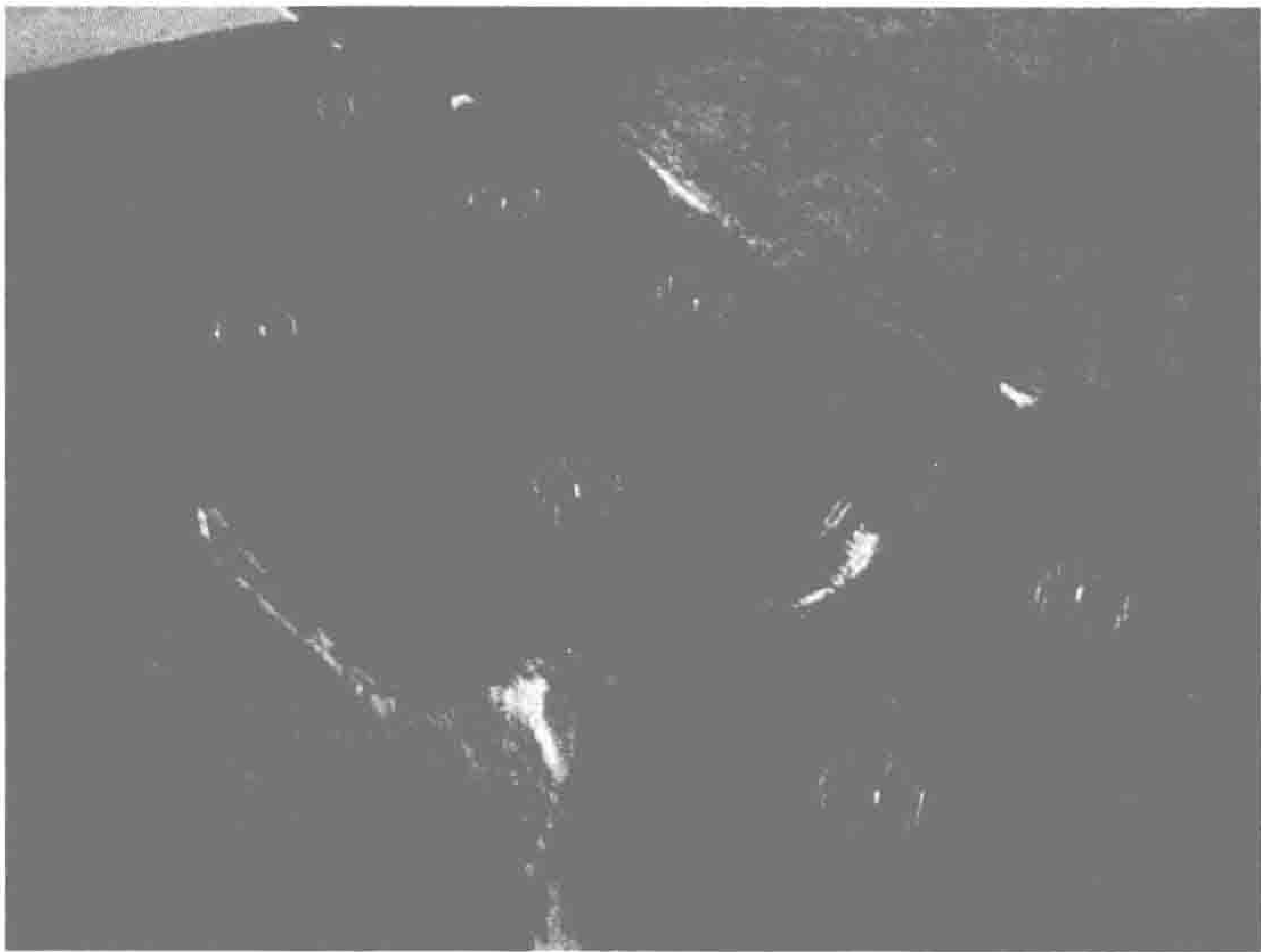


图 5.15　美国北卡罗来纳州中部杜克林地的开放式 CO_2 增肥（FACE）实验。每个样地直径 30 m，由 16 个塔包围，并释放 CO_2 以维持样地地表到林冠圆柱体的特定 CO_2 浓度。其他如土壤肥力等因素允许在对照和实验样地间存在自然差异。

不同林地 FACE 试验结果表明，大气 CO_2 浓度增加 200ppm 时（即预测 2050 年时的大气 CO_2 浓度，Norby et al. 2005），林地 NPP 增加 18%。作物（水稻、小麦、大豆）的生长增量幅度为 12%~14%（Long et al. 2006）。所有物种在高浓度 CO_2 下生长，会促进更多的 NPP 分配到根部，这将增加向土壤输送的碳量（Rogers et al. 1994，Jackson et al. 2009）。关于地球大气 CO_2 浓度的升高是毫无疑问的，因此，假设没有未干扰植被和退耕还林再生植被吸收 CO_2，预计气候变化幅度将更大。

随着 CO_2 暴露浓度的增加，人类活动也使林地暴露在更高的臭氧、酸雨和不同形态的活性氮浓度下，导致各种生长影响。大气氮沉降引发的一系列土壤生物地球化学变化（第 6 章），使林地如施肥一样增加其碳吸收和储存（Magnani et al. 2007，Thomas et al. 2010）。另外，当臭氧浓度超过 100 ppb 时，大多数植物生长受影响（Richardson et al. 1992，Gregg et al. 2003），但部分臭氧效应会被高 CO_2 增加的生长量补偿（Reid and Fiscus 1998，King et al. 2005，Poorter and Perez-soba 2001，Penuelas et al. 2001）。即使在被认为空气污染相对较低的北半球高纬度地区，植物光合作用效率也因空气污染而明显降低（Odasz-Albrigtsen et al. 2000，Savva and Berninger 2010）。

随着人类活动对陆地 NPP 的强力冲击，值得思考的是，近年来我们是否造成全球 NPP 发生了可测定的变化。树年轮记录结果是不一致的：部分结果表明其近年来生长量增加（Soule and Knapp 2006）；其他则是增量很小或者没有，也许受并发的干旱影响（Barber et al. 2000，Gedalof and Berg 2010，Andreu-Hayles et al. 2011，Penuelas et al. 2011）。根据卫星数据监测的 NDVI［式（5.8）］，一些研究表明 20 世纪 80~90 年代，全球 NPP 的增加主要发生在北半球高纬度地区（Myneni et al. 1997），或许是全球性的增加（Nemani et al. 2003）。大多数变化是由温度变化引起的，因为温度决定了生长季的长短。奇怪的是，在 2000~2009 年间，MODIS 监测的 NPP 增温效应呈相反趋势，期间南半球干旱导致全球 NPP 下降了 1%（图 5.16，Piao et al. 2011）。欧洲地区的涡度相关研究表明，高温和干旱导致 2003 年 NPP 大幅下降，使得该区域成为大气 CO_2 的源（即负的 NEP，Ciais et al. 2005）。

当然，NPP 和生物量的全球变化伴随着与冰川间期相关的历史气候变化。在距今约 19 000 年的末冰盛期，陆地植物和土壤碳储量比现代要低 30%~50%（Bird et al. 1994，Beerling 1999，Kohler and Fischer 2004）。由于植被覆盖率低、气候干冷、大气 CO_2 浓度低等原因，全球陆地表面 NPP 可能也非常低（Gerhart and Ward 2010）。Landais 等（2007）估计末冰盛期陆地 NPP 仅为当今的 65%~70%。尽管未来数十年内短暂干旱期可能导致陆地生产力下降，但随着温室增温效应驱动的未来全球气候变化，植物生物量较现在可增加 10%（Rind et al. 1990，Smith and Shugart 1993）。总的来看，我们可以预期在将来更温暖、更湿润的条件下，陆地 NPP 会更高。

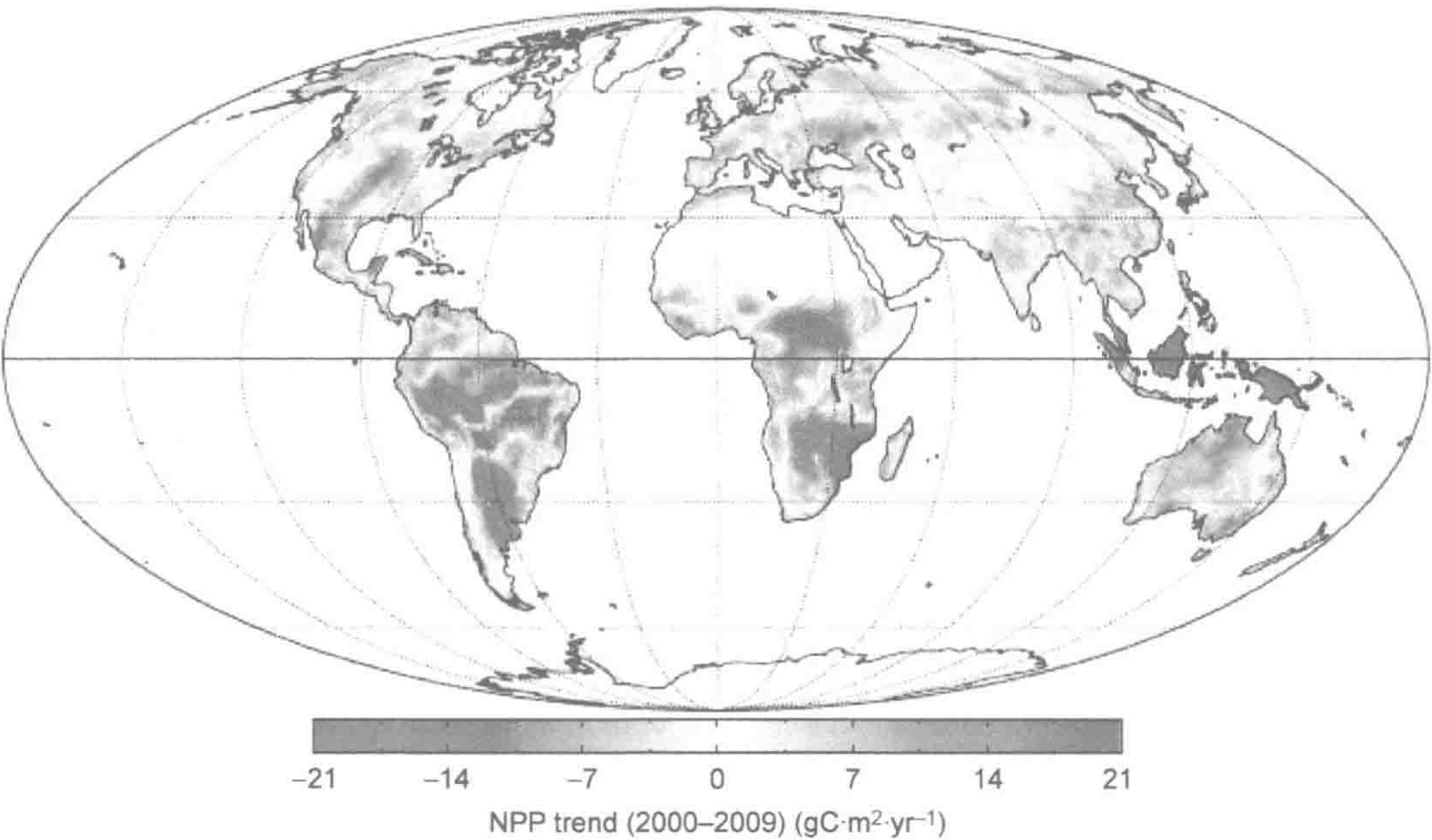


图 5.16 2000~2009 年间 MODIS 监测到的陆地 NPP 变化。
来源：Zhao and Running（2010），美国科学促进会授权使用。
图中文字：NPP trend：NPP 趋势。

5.10 凋落物（碎屑）

最大量的 NPP 以凋亡有机物质的方式进入土壤。植物凋落物的全球累积模式和 NPP 的全球分布模式相似（Matthews 1997）。植物凋落物量随纬度升高由热带向寒带林地递减（Vogt et al.1986，Lonsdale 1988，Berg et al. 1999）。落叶约占 70%的林地凋落物量（O'Neill and De Angelis 1981，Meentemeyer et al. 1982），而木质凋落物随树龄增长而增加，倒木是原始林地表重要的组成（Lang and Forman 1978，Harmon et al.1986）。草原生态系统的地上生物量很少被保留在其多年生组织中，年凋落物量几乎等于其年净初级生产量。

在大部分区域，每年细根的生长和死亡向土壤贡献了大量的凋落物（碎屑），这常被只关注地上部分的研究所忽视（Vogt et al. 1986，Nadelhoffer and Raich 1992）。Meentemeyer 等（1982）应用有效蒸散量预测年度地上凋落物量的全球分布，估计全球年地上凋落物量为 27×10^{15} g C。Matthews（1997）认为全球约一半的 NPP 在地下，故全球凋落物量为 50×10^{15} g C·yr^{-1}。她的估值略小于近期的陆地 NPP 估算量，我们可以将其归于有机物进入大气、溪流和地下水的损失。

5.10.1 矿化作用过程

来自凋落物或根系周转的大部分碎屑进入土壤表层，被土壤动物、细菌和真菌分解（矿化）（Swift et al. 1979，Schaefer 1990）。凋落物矿化后释放 CO_2、水和营养元素，并经微生物作用产生稳定的有机物质，即腐殖质。腐殖质通常累积在土壤剖面下部（第 4 章），形成土壤有机质层（Schlesinger 1977，Rumpel and Kogel-Knabner 2011）。土壤碳

库周转可分成两个过程：一是土壤表层大部分凋落物矿化周转的快速过程，二是深层土壤的腐殖质形成、累积和周转的慢速过程。

凋落物埋袋法（litterbag approach）被广泛应用于土壤表层矿化作用研究。新鲜凋落物被装入网袋中并放在地上，一定时间后取回称量（Singh and Gupta 1977）。简单的指数模型可描述凋落物的矿化过程，以下是一年矿化过程（残留凋落物）模型：

$$X / X_0 = e^{-k} \tag{5.10}$$

另外，根据质量平衡原则，即年凋落物矿化量应等于年度输入的新凋落物量，使地表有机碎屑质量保持平衡。根据这样的假设，存在一个凋落物矿化常数 k，即

$$\text{新凋落物量} = k \times (\text{凋落物总量}) \tag{5.11}$$

或

$$\text{新凋落物量} / \text{凋落物总量} = k \tag{5.12}$$

当凋落物量稳定时，凋落物埋袋法和质量平衡法计算得到的 k 值是相当的，植物凋落物的平均滞留时间为 $1/k$（Olson 1963）。Vogt 等（1983）在太平洋西北沿岸林地应用质量平衡法估算平均滞留时间时，发现细根的重要性。包括根系周转的林地地表有机物平均滞留时间为 8.2~15.6 年，而只考虑地上凋落物时，其平均滞留时间为 31.7~68.6 年。

当凋落物矿化速率很快时，任何一种方法计算得到的 k 值都大于 1.0，地表累积量很少，如热带雨林（Cuevas and Medina 1988，Gholz et al. 2000，Powers et al. 2009）。在这样的系统中，矿化作用经呼吸消耗的碳量要大于每年凋落物输入的有机碳含量。相反，一些泥炭地 k 值非常小（如 0.001）（Olson 1963）。草原矿化作用 k 值介于 0.2~0.6（Schaefer and Whitford 1981），而沙漠矿化作用 k 值因白蚁活动（Schaefer and Whitford 1981）和凋落物紫外线光解作用（Austin and Vivanco 2006，Gallo et al. 2009）可达到 1.00。在众多生态系统中，矿化作用存在一个快速分解的初始阶段，然后是一个缓慢分解的阶段，一些难分解物质可存在数十年之久（Harmon et al. 2009）。二阶段或三阶段指数模型常能很好地拟合矿化作用过程，并精确地估算 k 值（Minderman 1968，Adair et al. 2008）。

矿化作用速率决定于温度、湿度和凋落物化学组成。微生物活性随温度升高呈指数增强（Edwards 1975）。对植物凋落物来说，微生物活性的温增效应 Q_{10} 通常 ≥ 2.0，即每升高 10℃，微生物活性倍增（Raich and Schlesinger 1992，Kirschbaum 1995，Katterer et al. 1998）。Van Cleve 等（1981）发现美国阿拉斯加黑云杉林下凋落物厚度和每年适宜凋落物矿化温度的累积天数呈负相关。相反，土壤湿度是干旱区和半干旱区凋落物矿化作用的限制因子（Strojan et al. 1987，Amundson et al. 1989，Epstein et al. 2002）；在温带林地增温实验中，由于升温导致土壤变干，使得土壤湿度对凋落物矿化的重要性进一步增加（Peterjohn et al. 1994）。

Meentemeyer（1978a）综合不同凋落物矿化试验数据，将地表凋落物矿化作用和实际土壤蒸发量相关联，利用这一关系方程来预测矿化作用的区域分布（图 5.17）。他的预测和美国多地观测到的矿化作用一致（Lang and Forman 1978）。在欧洲，实际土壤蒸发量是地表凋落物矿化作用的一项很好的预测指标（Berg et al. 1993），但不能成功预测细根矿化作用（Silver and Miya 2001）。当考虑如木质素和含氮量等化学指标时，可改善预测精度（Meentemeyer 1978b，Melillo et al. 1982），我们将在第 6 章讨论营养元素动力学。



图 5.17 以实际土壤蒸发量为变量的拟合模型预测的新鲜凋落物矿化作用速率全美分布图。等值线上的数据表示新鲜凋落物在第一年的损失比例（*k*）。
来源：Meentemeyer（1978a）

5.10.2 腐殖质形成和土壤有机质

植物凋落物和土壤微生物构成了细胞质土壤有机质。随着凋落物矿化过程的进行，非细胞质有机物（即腐殖质）在微生物作用下不断增加。腐殖质结构知之甚少，但它由大量带苯酚（—OH）和有机酸（—COOH）基团的芳香环组成（Flaig et al. 1975，Stevenson 1986）。正如第 4 章讨论的，这些基团是多数土壤阳离子交换量的主要来源。一些探索性模型给出了腐殖质全分子结构（Schulten and Schnizer 1993，1997），但是许多科学家认为大部分腐殖质是无定型的，没有明确的分子质量或重复单体。

腐殖质结构也随土壤溶液 pH、离子浓度和配位离子的变化发生巨大的变化（Myneni et al. 1999）。最近的研究应用 ^{13}C 标记核磁共振光谱（nuclear magnetic resonance spectrometry，NMR）（Mahieu et al. 1999，Baldock et al. 2004）和热解-场离子化质谱（pyrolysis-field ionization mass spectrometry，Py-FIMS）解构腐殖质化学结构（Schnitzer and Schulten 1992）。土壤腐殖质中最难降解的组分由大量经微生物合成的聚甲基（C=C=C）基团组成（Baldock et al. 1992）。

传统的腐殖质化学性质是基于分别在碱性和酸性溶液中可溶的胡敏酸和富里酸组分的溶解度来表征的（图 5.18）。腐殖质的酸性溶解成分主要为富里酸，调控着土壤中 Fe 和 Al 的向下迁移（第 4 章）。富里酸从林地土壤表层和 A 层向下渗移，是土壤剖面低位有机质的重要组成成分，与粘土矿物和 Ca 形成复合体（Beyer et al. 1993，Oades 1988，Kalbitz et al. 2000）。非晶态铁铝氧化物通过表面吸附作用能有效地保存土壤有机

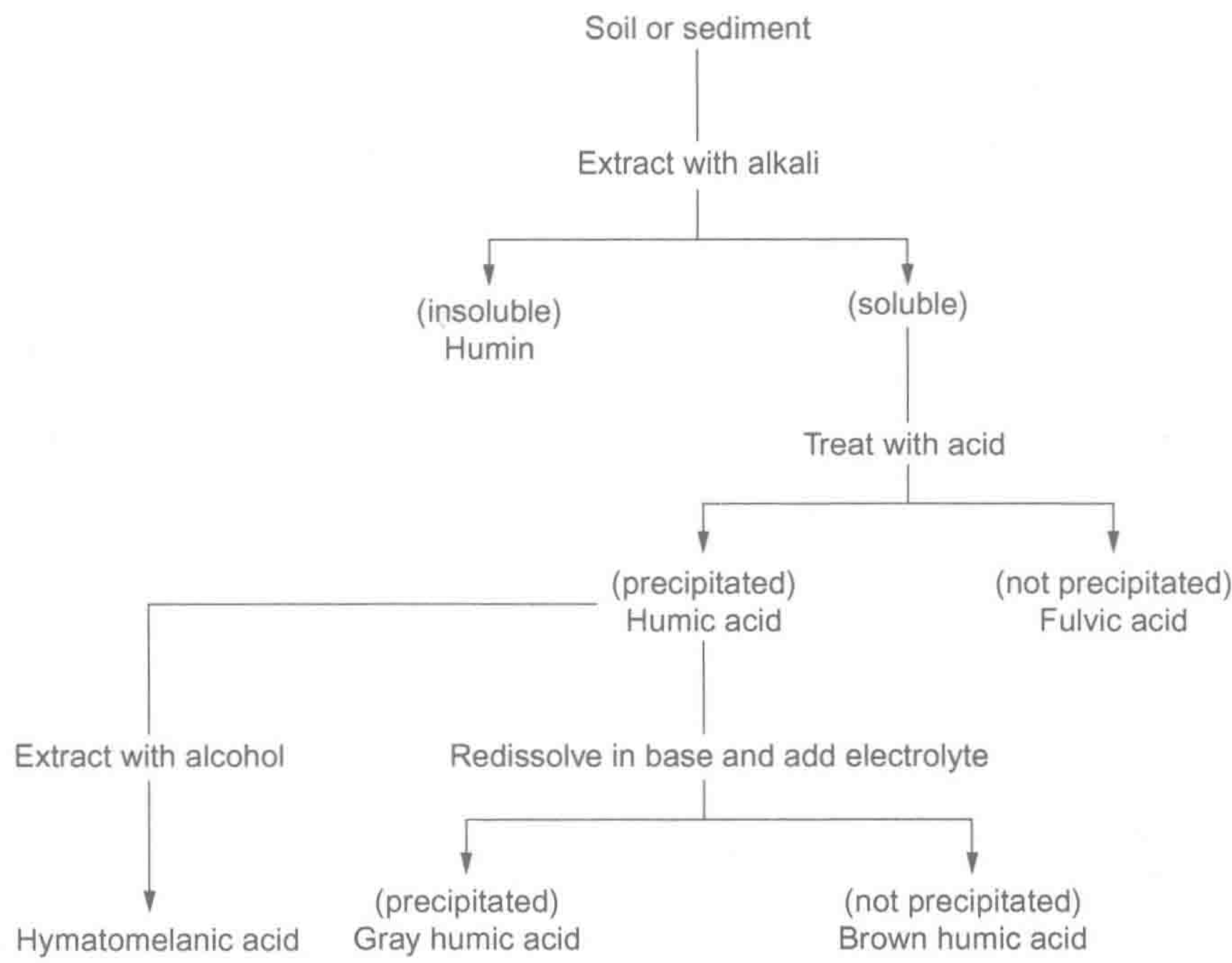


图 5.18　土壤有机质的胡敏酸和富里酸组成。

来源：Stevenson（1986）

图中文字：Soil or sediment：土壤或沉积物；Extract with alkali：碱提取；（Insoluble）Humin：（不溶）腐殖物；（Soluble）：（溶解）；Treat with acid：用酸处理；（not precipitated）Fulvic acid：（不沉淀）富里酸；（precipitated）Humic acid：（沉淀）胡敏酸；Extract with alcohol：用乙醇提取；Hymatomalanic acid：喜马多美朗酸；Redissolve in base and add electrolyte：在盐溶液中再溶解、加入电解质；（precipitated）Gray humic acid：（沉淀）灰色胡敏酸；（not precipitated）Brown humic acid：（不沉淀）棕色胡敏酸。

质（Torn et al. 1997，Mikutta et al. 2006，Powers and Veldkamp 2005）。这样的腐殖质具有很强的微生物稳定性，在加拿大萨斯喀彻温省林地土壤提取的腐殖酸平均 ^{14}C 年龄为 240~940 年（Campbell et al. 1967）。

在大多数植被下，土壤剖面的腐殖酸总量超过林地地表有机质和地上生物量的总和。全球 1 m 深土壤层的有机碳库约为 1500×10^{15} g（Schlesinger 1977，Batjes 1996，Amundson 2001）。许多热带土壤只有在其剖面底层分布有少量的有机质。表 5.4 列出了全球植物凋落物和土壤有机质清单，3 m 深土壤层共含有 2344×10^{15} g C（Jobbagy and Jackson 2000）。这还可能低估了永久冻土地区的有机质总储量（Tarnocai et al. 2009）。

将全球土壤有机质估量除以全球凋落物估量获得的土壤有机碳库平均滞留时间约为 50 年，但地表凋落物和各腐殖质组分的平均滞留时间相差好几个数量级（图 5.19）。在温带地区，土壤有机质含量及其平均滞留时间从暖温带向北方林地递增（Schlesinger 1977，Garten 2011，Frank et al. 2012）。作为国家尺度植被和土壤碳储量工作内容之一，土壤（0~100 cm）有机碳分布和丰度的区域调查已在多个国家完成，包括美国 74×10^{15} g C（Guo et al. 2006）、中国 84×10^{15}~89×10^{15} g C（Yu et al. 2007，Li et al. 2007）、印度 63×10^{15} g C（Lal 2004）。

表 5.4　不同生态系统类型的土壤有机物质分布

生物区系	全球面积（10^6 km^2）	平均土壤剖面有机碳（kg $C\cdot m^{-2}$）		总土壤碳库（10^{15}g C）
		0~100cm	0~300cm	0~300cm
热带林地				
落叶林	7.5	15.8	29.1	218
常绿林	17.0	18.6	27.9	474
温带林地				
落叶林	7	17.4	22.8	160
常绿林	5	14.5	20.4	102
北方林地	12	9.3	12.5	150
地中海灌木林	8.5	8.9	14.6	124
热带稀树草地/草原	15	13.2	23.0	345
温带草原	9	11.7	19.1	172
沙漠	18	6.2	11.5	208*
北极苔原	8	14.2	18.0	144
作物	14	11.2	17.7	248
极端环境（沙漠、岩石、冰原）	15.5			
总计	**136.5**			**2344**

注：不包括土壤碳酸盐，约为 930 × 10^{15} g C（Schlesinger 1985）。

来源：Jobbagy 和 Jackson（2000），美国生态学会授权使用。

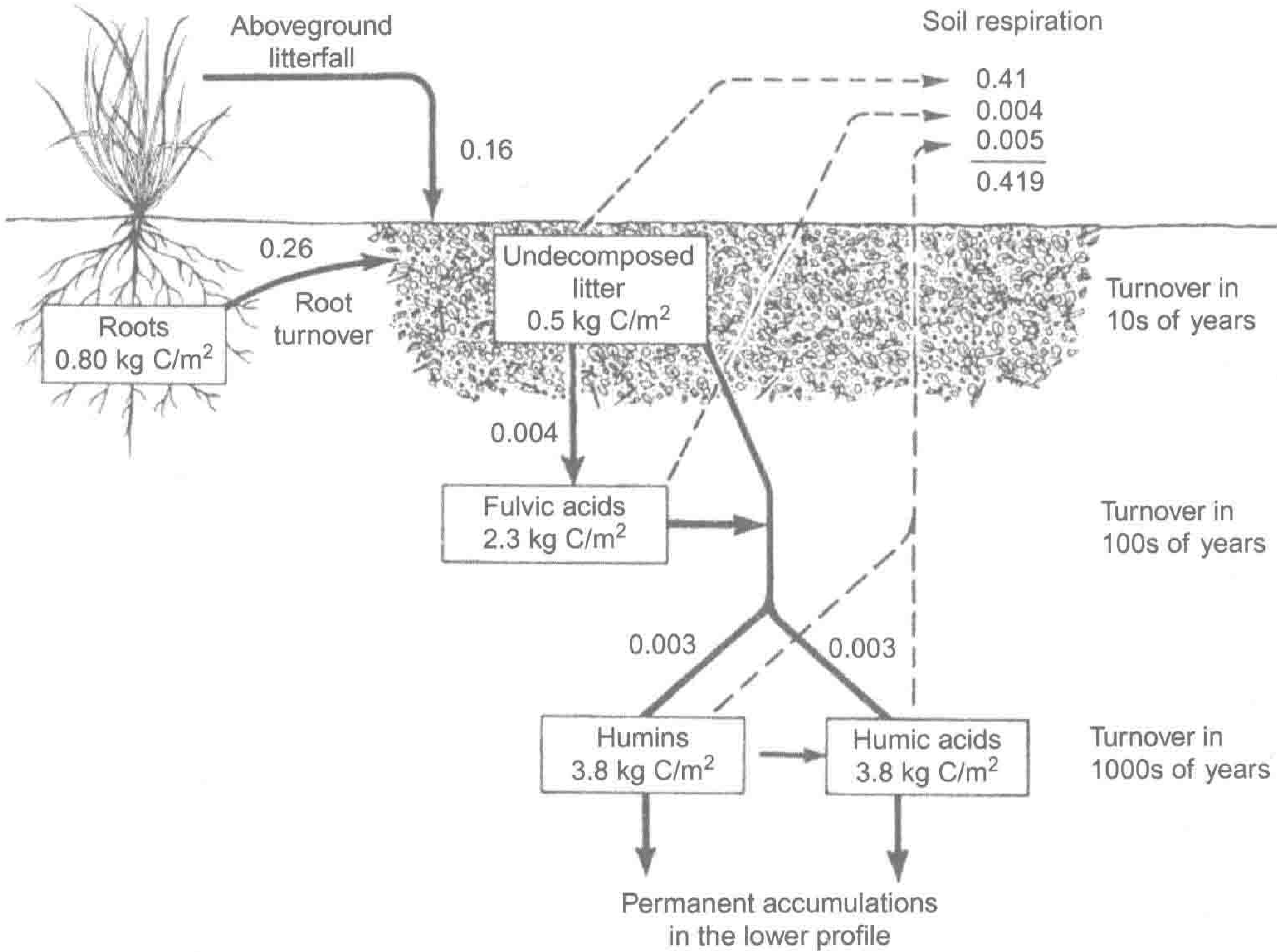


图 5.19　草原土壤中凋落物和土壤有机组分的周转，单位为 kg $C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$。有机质平均滞留时间可通过土壤各组分含量及其年产量或年损失量（呼吸）来计算。

来源：Schlesinger（1977）

图中文字：Aboveground litterfall：地上凋落物；Roots：根系；Root turnover：根系周转；Undecomposed litter：未分解凋落物；Fulvic acids：富里酸；Humins：腐殖物；Humic acids：胡敏酸；Permanent accumulations in the lower profile：土壤剖面底层的永久性积累；Soil respiration：土壤呼吸作用；Turnover in 10s of years：十年尺度的周转；Turnover in 100s of years：百年尺度的周转；Turnover in 1000s of years：千年尺度的周转。

5.10.3　周转过程

来自核武器爆炸的放射性碳（^{14}C）被同化到土壤有机质的各个组成中，使其成为估算土壤有机质周转的方法（Trumbore 1993）。O'Brien 和 Stout（1978）使用放射性碳同位素测年法（radiocarbon dating）发现一牧场土壤的 16%有机质最小年龄为 5700 年，而其余土壤有机质则是新生成的，分布在土壤表面。在英国落叶林地，根据放射性碳分布也能区分两个碳库，在 0~15 cm 土壤中分别约为 3.5 kg·m^{-2}（Tipping et al. 2009）。由于不同的周转时间，不存在统一的凋落物矿化常数（k）来描述土壤剖面有机质（Trumbore 1997，Gaudinski et al. 2000）。

土壤表面 CO_2 通量的田间测定可估算土壤总呼吸作用。大多数 CO_2 来自土表凋落物层，此处凋落物分解快速，并且有大量细根（Bowden et al. 1993）。Edwards 和 Sollins（1973）发现温带林地土壤的 CO_2 年通量只有 17%来自于 15cm 以下的土壤层。深层土壤 CO_2 通量被认为是腐殖质矿化作用贡献的。土壤产生的 CO_2 在土壤空隙中累积，可引起深层土壤的碳酸盐风化作用（第 4 章）。地质源 CO_2 向上扩散到土壤表面的量一般非常少（Keller 和 Bacon 1998）。

不幸的是，根呼吸作用使得通过土壤表面 CO_2 通量来计算土壤有机碳库的周转率成为不可能（Fahey et al. 2005）。Schlesinger（1977）汇总大量试验结果发现，土壤释放 CO_2 量超过地上凋落物矿化排放量约 2.5 倍（图 5.20）。超出的 CO_2 可能来自根和菌根的代谢作用，以及根凋落物的矿化作用（Raich and Nadelhoffer 1989，Subke et al. 2011）。

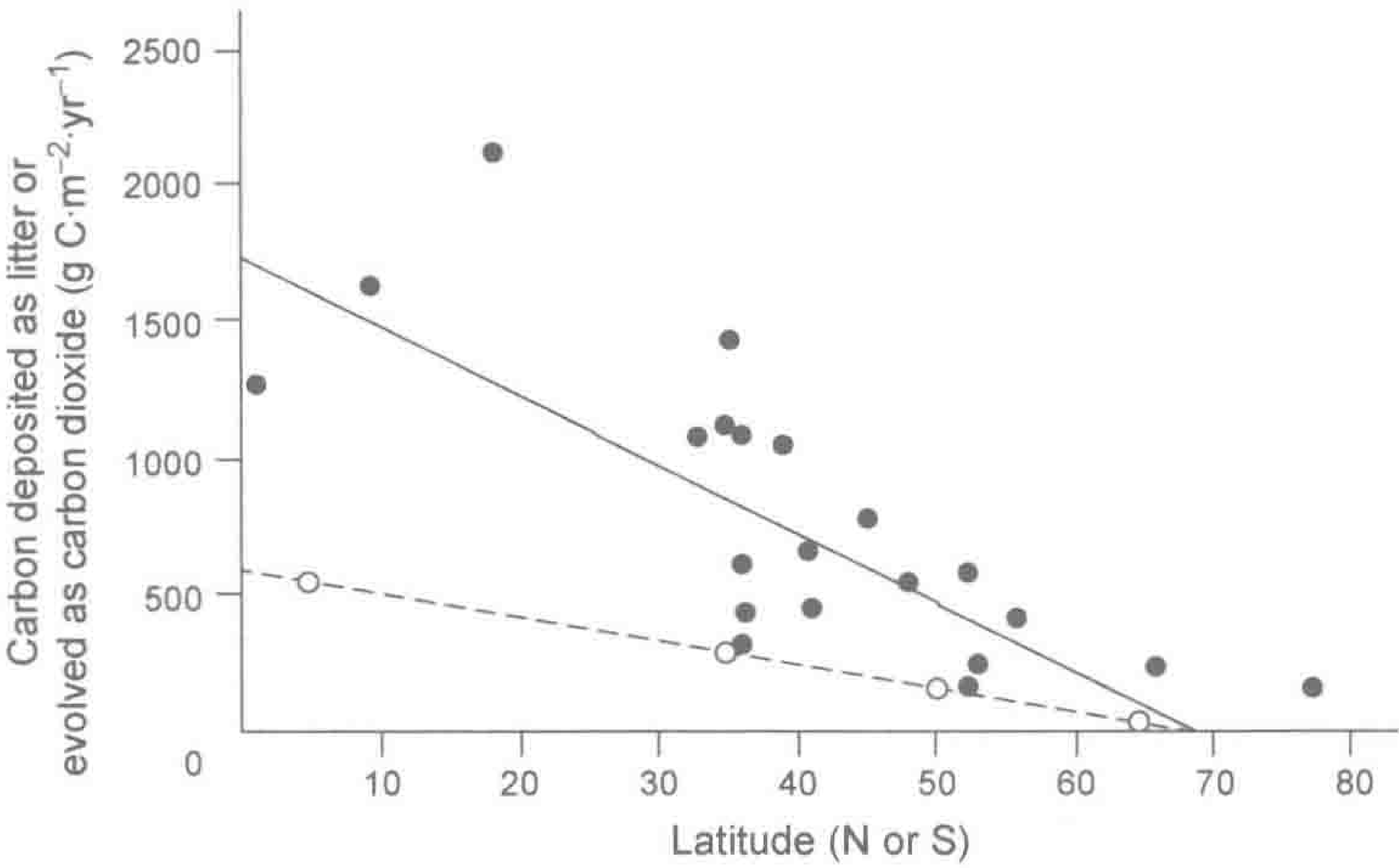


图 5.20　世界森林和林地土壤碳代谢的纬度变化趋势。虚线表示凋落物向土壤输送的年均有机碳量，实线表示碳损失（以实测地表 CO_2 通量表示）。两线间的差异表示根和菌根的呼吸作用，以及根凋落物和分泌物降解释放的 CO_2。

来源：Schelesinger（1977）

图中文字：Carbon deposited as litter or evolved as carban dioxide：以凋落物输入的碳或者以 CO_2 释放的碳；Latitude：维度。

Hogberg 等（2001）在野外试验中环割树皮（girdling of trees），阻断光合作用产物向根部输送，使得土壤呼吸下降 54%，此时的呼吸作用可能来自土壤分解者（比较 Andrews et al. 1999，Hanson et al. 2000）。全球土壤呼吸作用约为 80×10^{15}~100×10^{15} g C·yr^{-1}，约一半来自根呼吸，而剩下的来自矿化作用（Raich et al. 2002，Subke et al. 2006，

Bond-Lamberty and Thomson 2010）。全球生态系统中土壤呼吸作用和 NPP 及凋落物量呈显著相关（Raich and Tufekcioglu 2000，Bond-Lamberty et al. 2004，Hibbard et al. 2005）。

土壤有机质的全球分布格局反映了湿度和温度是如何调控初级生产量和土壤表层与深层矿化作用间平衡的（Amundson 2001）。林地表层有机物累积从热带向北方气候带递增。由于净初级生产力呈相反趋势，因此，土壤有机质累积在很大程度上取决于矿化作用速率。相对于初级生产过程，土壤微生物对温度和湿度的区域间差异更加敏感（图 5.20）。在世界范围内，表层凋落物的有机质累积与调控矿化作用的因素相关，而不是陆地生态系统 NPP（Cebrian and Duarte 1995，Valentini et al. 2012）。

Parton 等（1987）构建了基于土壤不同有机组分间周转差异的模型，用来预测草原生态系统土壤有机质的累积过程。当温度、土壤湿度、土壤质地和植物木质素含量作为参数时，有机质累积量可精确预测。尽管 NPP 很低，由于凋落物矿化速率较低以及根周转向土壤输送大量植物凋落物（Sanchez et al. 1982b），温带草原土壤中仍含有大量的有机质（Oades 1988）。相反，热带草原和稀树草地地区可能由于经常性火灾，地表凋落物累积相对较低（Kadeba 1978，Jones 1973）。

土壤有机质储存代表了陆地生态系统的净生态系统生产量（NEP）的一部分。土壤发育时间序列研究表明，受干扰区的土壤有机质累积非常快，但随着土壤漫长的发育进程逐渐下降到 1~12 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（图 5.21，Schlesinger 1990，Chadwick et al. 1994）。土壤有机质最快累积速率发生在寒冷湿润条件下。多数湿地土壤因厌氧环境也具有很高的有机质累积速率（第 7 章）。旱地土壤则因具有好氧代谢途径的高效分解者，使土壤有机质累积速率很低（Gale and Gilmour 1988）。由于腐殖质具有很高的养分含量，因此并不是无法降解，但当它与土壤矿物质结合时被稳定化（Schmidt et al. 2011，Allison 2006）。全球腐殖质年累积量小于 0.4×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$，仅占全球 NPP 的 0.7%（Schlesinger 1990）。

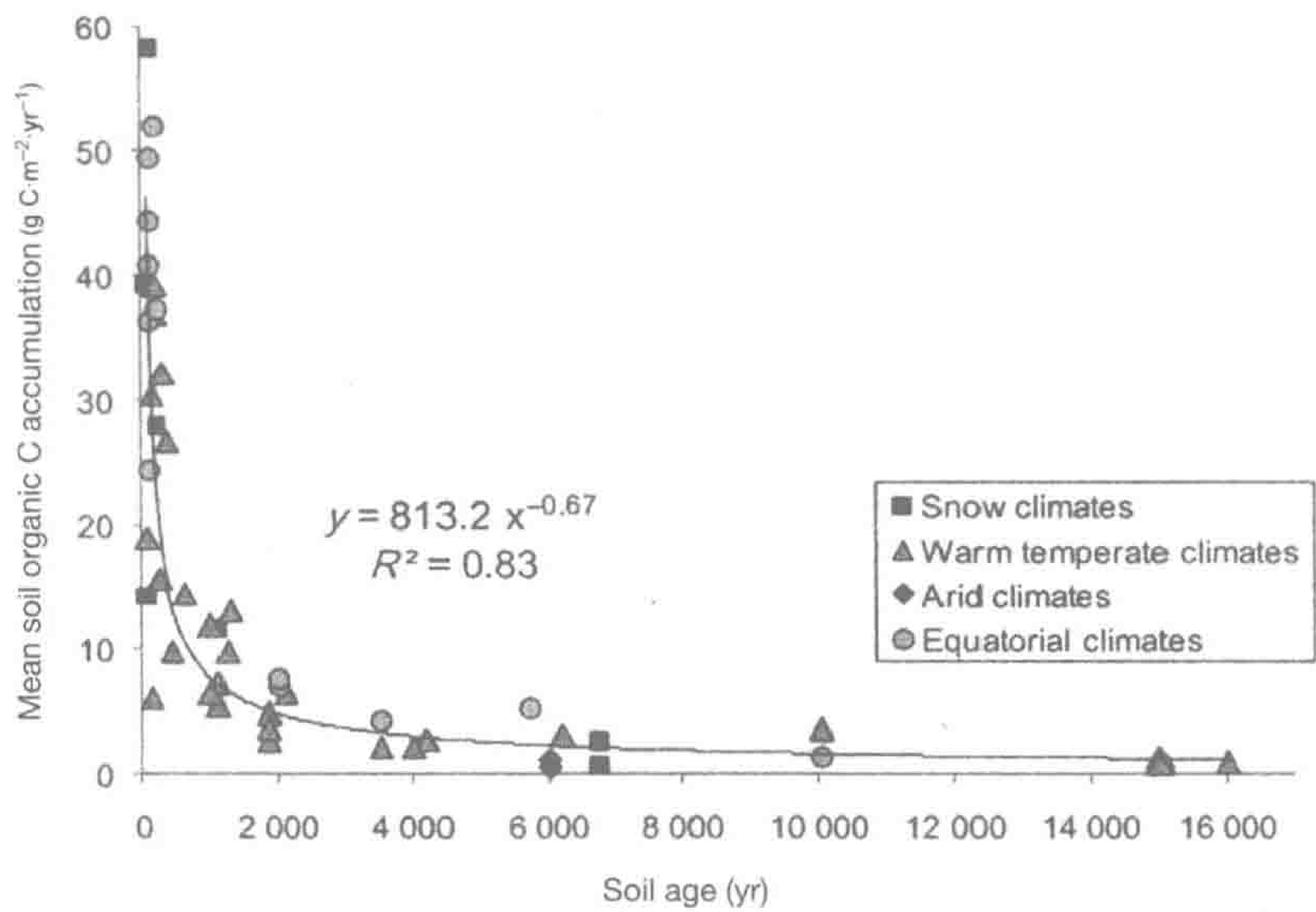


图 5.21 土壤发育时间序列下不同年龄和气候带的土壤有机质累积速率。所有土壤均发育自火山灰。

来源：Zehetner（2010）

图中文字：Mean soil organic C accumulation（rate）：平均土壤碳累积（速率）；Soil age：土壤年龄；Snow climates：积雪气候；Warm temperate climates：暖温带气候；Arid climates：干旱气候；Equatorial climates：赤道气候。

在人类大规模干扰土壤之前，大多数旱地生态系统土壤有机质含量相对稳定。当土壤有机质呈稳定态时，腐殖质化合物产量肯定等于因土壤侵蚀流失的腐殖质量。巧合的是，全球河流有机碳转移量约为 0.4×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$（Schlesinger and Melack 1981，Meybeck 1982），表明在人类干扰前地球陆地表面 NEP 基本为零。

在末冰期大陆冰川覆盖区域，土壤有机质累积总量代表了近 10 000 年的 NEP。末冰期，冰川最大覆盖了约 29.5×10^6 km^2 的当今陆地（Flint 1971），估计其有机碳储量可达 300×10^{15} g C，超过全球土壤有机碳含量的 10%（表 5.4）。在全新世时期（holocene period），这些地区土壤有机质累积速率约为 1.35 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$。现在北方生态系统的碳累积速率（$0.015 \times 10^{15}$~$0.035 \times 10^{15}$ g $C \cdot yr^{-1}$）非常小，不可能成为人类消费化石燃料排放 CO_2 的一个汇，其累积速率也不可能在 20 世纪有显著的增加（Gorham 1991，Harden et al. 1992）。

土壤总碳储量约为 1456×10^{15} g 或 121×10^{15} mol，仅相当于大气 O_2 的 0.3%，这一数值根据光合作用固定 1 mol CO_2 释放 1 mol O_2 计算得到［式（5.2）］。因此，大气 O_2 的累积并非是陆地有机碳累积的结果。有机碳长期积累以厌氧海洋沉积物累积为主（第 9 章）。

5.11　土壤有机质和全球变化

当土壤被耕作后，其有机物含量下降。大多数耕作减少新鲜植物凋落物的输入量，并因改善土壤湿度和通气条件增加了土壤有机质矿化速率。初始数十年，耕作可造成土壤有机质损失量达到 20%~30%（图 5.22，Don et al. 2011）。土壤有机质最大损失发生在耕作的最初几年，最终达到一个新的低水平土壤有机质含量，即农田植物产量和矿化作用达到平衡（Jenkinson and Rayner 1977）。部分土壤有机质因侵蚀和掩埋而损失，但大部分土壤有机质可能被氧化成 CO_2 并释放到大气中（Van Oost et al. 2007）。

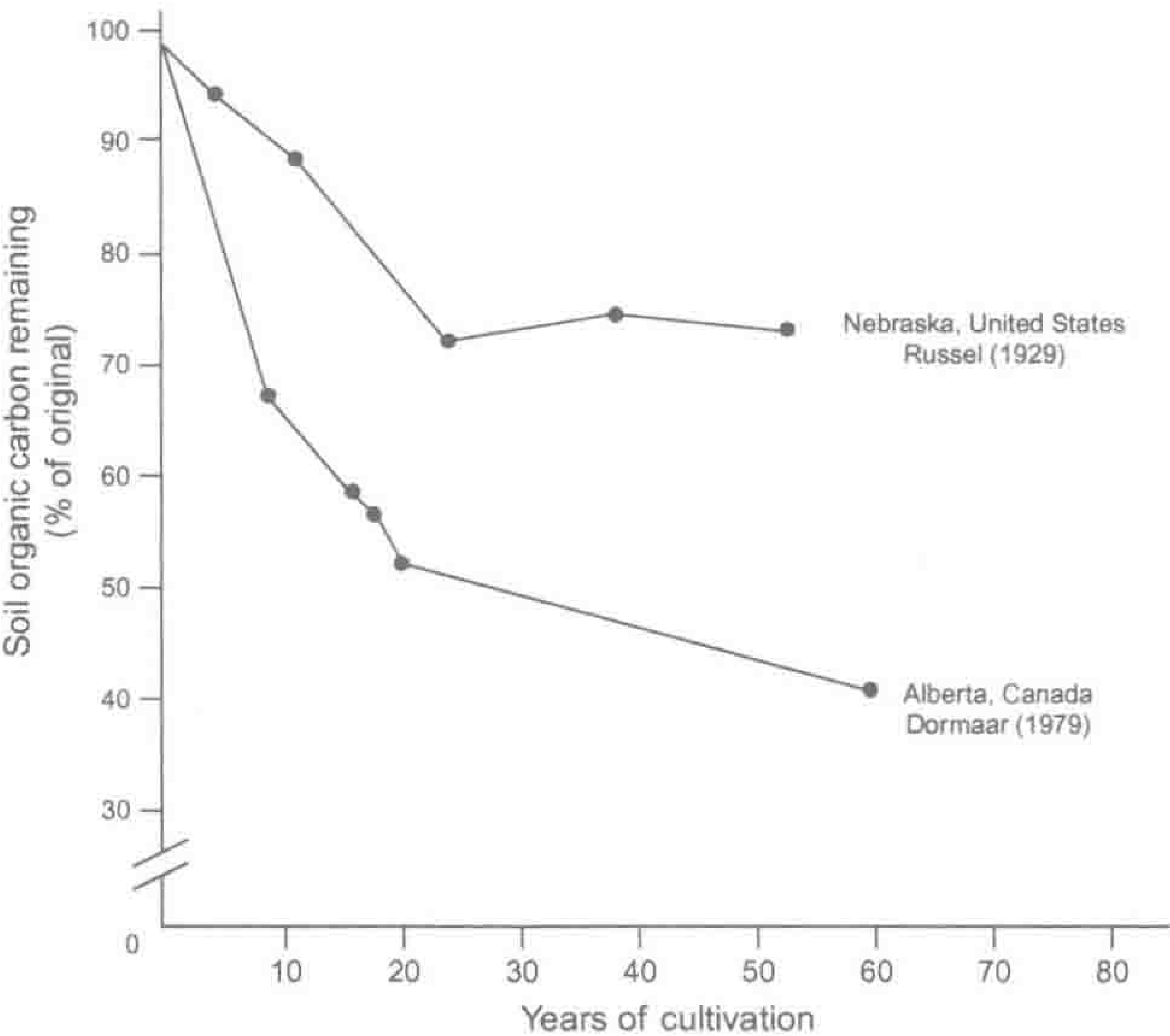


图 5.22　两个草原土壤开垦作为农业用地后土壤有机质下降趋势。

来源：Schlesinger（1986）

图中文字：Soil organic carbon remaining：残留的土壤有机碳量；Years of cultivation：耕作年限；Nebraska，United States：美国内布拉斯加州；Alberta，Canada：加拿大亚伯达省。

全球约有 10%的土地被耕作（表 5.4），农业土壤有机质损失是过去几个世纪大气 CO_2 浓度升高的重要原因（Schlesinger 1984）。当前土壤 CO_2 排放量为 0.8×10^{15} g C·yr^{-1}，土壤 CO_2 排放量很大程度上依赖于自然生态系统有多少被开垦成农田，尤其在热带地区（Maia et al. 2010，Don et al. 2011）。当湿地和泥炭地被排水后，土壤有机碳损失特别大（Armentano and Menges 1986，Hutchinson 1980，第 7 章）。

土壤有机质动力学可由土地转为农用后的土壤有机质损失模式来诠释。土壤有机质由易分解（labile）和难分解（resistant）组分组成。易分解组分由可被快速矿化的新鲜植物物质组成，而难分解组分由常与粘土矿物复合的腐殖质物质组成。一些研究人员以粒径或密度分级替代生物化学分级来定量易分解和难分解有机质组分（图 5.18）。密度分级是将土壤加入溶液中，通过增加比重，收集漂浮在表面的有机物（Spycher et al. 1983）。

粒径分级是将土壤通过不同孔径的筛网来获得（Tisdall and Oades 1982，Elliott 1986）。大部分土壤有机质周转发生在较“轻”的组分中或较大的组分，主要是新鲜植物物质（Tiessen and Stewart 1983）。较“重”的组分则由多糖类物质及与粘土矿物复合的腐殖质构成，形成相对高比重的微团聚体（microaggregates）（Tisdall and Oades 1982，Tiessen and Stewart 1988）。不同粒径或比重组分的放射性碳同位素年龄表征其周转速率。Anderson 和 Paul（1984）报道了一土壤粘土组分有机质 ^{14}C 年龄为 1255 年，而其整体土壤平均年龄为 795 年。农业土壤有机质损失主要是其“轻”组分的损失（Buyanovsky et al. 1994，Cambardella and Elliott 1994）。

尽管耕作引起土壤有机质损失并释放大量 CO_2 进入大气，但仍然希望通过改善农田土壤管理来恢复土壤有机碳储量，并从大气固定 CO_2。很多情况下，减少翻耕次数可以增加土壤有机碳含量（West and Marland 2002）。减少翻耕有利于保护农田土壤有机微团聚体，从而实现成功的农田土壤管理。

施肥和灌溉可增加作物凋落物的土壤归还量，并增加其土壤有机质储量，然而在大多数情况下增加的土壤有机碳量要低于这些农用物质生产或运输过程的 CO_2 排放量（Schlesinger 2000，Russell et al. 2005，Khan et al. 2007，Towsend-Small and Czimczik 2010）。在一些情况下，施用生物碳也能增加土壤有机质（Woolf et al. 2010）。当考虑伴随或离位排放时，大多数美国农田 NEP 是负值（West et al.2010）。事实上，在弃耕农地上让植被再生是增加土壤有机碳含量的唯一途径（Vuichard et al. 2008，Mclauchlan et al. 2006）。

弃耕农地土壤有机质累积相对较快，综合已报道的数据，弃耕土壤有机质累积速率均值为 33g C·m^{-2}·yr^{-1}（Post and Kwon 2000，Guo and Gifford 2002，Clark and Johnson 2011），比未受干扰的自然植被累积速率要高很多（图 5.11）。城市草地、公园、高尔夫球场等由于高强度管理，其有机碳储量亦增加（Golubiewski 2006，Pouyat et al. 2009，Raciti et al. 2011）。所有自然演替的土壤有机质的碳累积量要低于再生木本植被的累积量（Richter et al. 1996，Johnson et al. 2003，Hooker and Compton 2003）。

高 CO_2 浓度可增加植被生产力，尤其是地下部分，自然而然可预期土壤碳储量的增加。然而，不同的林地高 CO_2 浓度 FACE 试验表明，土壤碳储量变化很小（Jastrow et al. 2005，Hagedorn et al. 2003，Lichter et al. 2008，Hungate et al. 2009）。在过去 100 年中，大气 CO_2 浓度增加了 30%，但俄罗斯草原土壤碳含量没有显著增加（Torn et al. 2002）。高浓度 CO_2 下林地土壤呼吸速率增加，表明矿化作用速率增强（Bernhardt et al. 2006，

Dieleman et al. 2010）。向土壤输入更大量的植物凋落物，会促进土壤有机质的矿化作用，即所谓的“起爆效应（priming effect）”（Van Kessel et al. 2000，Hoosbeek et al. 2004，Fontaine et al. 2007，Langley et al. 2009a）。

土壤有机碳的全球分布和丰度格局（表 5.4）表明，在湿冷条件下有机碳累积量最大。未来暖化的环境将增加北部和北极生态系统中封存于永冻土下的土壤有机质矿化（Niklinska et al. 1999，Zimov et al. 2006，Ping et al. 2008，Tarnocia et al. 2009）。来自高纬度地区巨大碳库排放的 CO_2 进入大气，将进一步促进全球变暖（Trumbore et al. 1996，Oechel et al. 2000，Schuur et al. 2009，Dorrepaal et al. 2009）。美国阿拉斯加苔原由于地下水位深度的变化（也许是永冻土融化导致的），对土壤碳的影响要大于单纯的土壤温度变化（Huemmrich et al. 2010）。在整个北极和北方地区，深层土壤有机碳相对易矿化，在温暖和干燥的条件下会迅速矿化（Waldrop et al. 2010，Dorrepaal et al. 2009，Nowinski et al. 2010）。

不同的土壤增温试验都增加了植物生长量并提高了土壤呼吸作用，在寒冷地区尤其显著（Billings et al. 1982，Rustad et al. 2001）。美国洛基山脉地区的生态系统增温实验表明，NPP 的最大变化是春季生长季的提前，可能增加当年的干旱风险（Saleska et al. 1999）。几乎所有的生态系统原位土壤增温试验表明，土壤有机质矿化速率增加，养分释放增加（Van Cleve et al. 1990，Meelillo et al. 2002，Conant et al. 2011，Harte et al. 2006）。这些试验中，土壤有机质损失在最初几年最大，可能是由于土壤易分解有机质被消耗和土壤微生物群落对温度变化的适应过程（Allison et al. 2010）。

气候变化驱动的土壤有机质损失可能部分受土壤矿物的影响所至，尤其在存在铁和铝矿物螯合有机化合物的土壤中（Rasmussen et al. 2006，Power and Veldkamp 2005）。随着全球变暖，部分土壤损失的碳可能被增强的植被生长所固定（Schuur et al. 2009，Melillo et al. 2011）。需要牢记的是，在全新纪时期，大量的碳被存储在高纬度北部地区的植被和土壤中，这些地区在末次大陆冰期结束时经历了温暖的气候（Harden et al. 1992，Chen et al. 2006b）。

5.12　小　　结

光合作用提供的能量驱动了生命体的生物化学反应。这一能量来自阳光，被储存在碳水化合物中（有机物）。全球陆地生物圈净初级生产量约为 60×10^{15} g C·yr^{-1}。尽管这个值非常巨大，NPP 仅仅捕获了少于 1%的可利用太阳能。大多数剩余的太阳能用于蒸发水分和加热空气，驱动全球大气循环（第 3 章和第 10 章）。因此，陆地生物圈受能量利用效率相对较低的初始过程驱动。

在光合作用过程中，植物吸收土壤水分，并通过蒸腾作用将水分损失到大气中。土壤水分有效性作为首要因子决定了叶面积和 NPP 的全球变化。在土壤水分充足的群落，净初级生产量决定于生长季长度和年均温度，它们是太阳能利用率指标。土壤养分是陆地 NPP 第二重要因子，这可能是由于植物具有多种获取和循环利用养分的高效机制以适应养分供应的不足（第 6 章）。

大部分净初级生产量被输送到土壤，被不同生物分解矿化。矿化过程非常高效，因此每年只有很少量的 NPP 进入到长期存储的土壤有机质或腐殖质中。土壤有机质在地

表有一个动态库，新鲜的植物碎屑和凋落物被快速周转，而长期积累的大量难分解腐殖质库分布在整个土壤剖面中。因此，土壤有机质周转时间可以从凋落物 3 年到腐殖质数千年。美国陆地生态系统碳的平均滞留时间约为 46 年（Zhou and Luo 2008）。

人类已经改变了陆地净初级生产和矿化作用过程，将大量有机碳释放到大气，这可能导致全球 NPP 生产率的永久下降。这一改变导致了碳生物地球化学循环的全球改变，但对大气 O_2 浓度影响很小。

推荐阅读

Chapin, F.S., P.A. Matson, and P.M. Vitousek. 2012. *Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology*. Springer.
Fahey, T.J., A.K. Knapp. 2007. *Principles and Standards for Measuring Primary Production*. Oxford University Press.
Reichle, D.E. (ed.). 1981. *Dynamic Properties of Forest Ecosystems*. Cambridge University Press.
Roy, J., B. Saugier, and H.A. Mooney. 2001. *Terrestrial Global Productivity*. Academic Press.
Swift, M.J., O.W. Heal, and J.M. Anderson. 1979. *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*. University of California Press
Waring, R.H., and S.W. Running. 2007. *Forest Ecosystems: Analysis at Multiple Scales* (third ed.). Elsevier.

习题

5.1 菲克扩散定律（Fick's Law）表达为：通量（flux）=梯度（gradient）/阻力（resistance）。CO_2 浓度范围在叶片内部为 100 $\mu l \cdot L^{-1}$ 而外部大气为 400 $\mu l \cdot L^{-1}$。叶内外的水蒸气浓度梯度从叶内部的饱和蒸汽压到自由大气的蒸汽压，决定于叶外部相对湿度和温度。
假定气孔阻力为 5 $s \cdot cm^{-1}$。那么在 25℃和 30%相对湿度下，进入叶片的 CO_2 通量和从叶片扩散出的水汽通量分别是多少（要考虑不同气体在大气中的扩散常数）？当气孔开度下降时，气孔阻力上升到 10$s \cdot cm^{-1}$，那么此时两种气体的通量各为多少？试从以上结果分析说明植物水分利用效率为何如此之低？

5.2 假定一棵树的树干形状近似于圆锥形，仅有最外环（约 2 mm 厚）具有代谢活性（即呼吸强度约为 0.005 $\mu mol\ CO_2 \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$）和水分运输功能。在基部进行横截面测量，假设每平方厘米外表层支持 0.5 m^2 的叶面积，每单位叶面积固碳速率为 10 $\mu mol\ CO_2 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$，那么对于一棵胸径为 50 cm、高为 15 m 树的光合作用产物，有多少支持木质组织（假定白昼时间为 12 h，全年生长日为 365 天）？

5.3 生理学家通常用 Q_{10} 表示温度上升 10℃时代谢过程的变化。许多地区土壤呼吸作用 Q_{10} 约为 2.4。那么假设下个世纪地球气温升高 3℃，土壤呼吸作用的全球年增量是多少？这一增量和化石燃料排放相比如何？

5.4 图 5.19 中草地土壤总碳量为 10.4 kg $C \cdot m^{-2}$。计算基于每一类呼吸作用的土壤有机碳周转率和基于总呼吸作用的土壤有机碳周转率，然后根据土壤碳总输入量计算土壤有机碳总周转时间。比较计算结果如何？总周转时间是由快速周转碳库还是慢速周转碳库决定的？

CHAPTER 6

第6章　生物圈：陆地系统的生物地球化学循环

提　纲

6.1　引　言

生物体组织中碳、氢、氧大致以 CH_2O 比例组成，还有多达 25 种元素为生化反应和生物生长所必需。例如，磷（P）是生物体内通用能量转化分子三磷酸腺苷（ATP）的关键元素，而钙（Ca）是动植物主要的结构组分。动植物体内酶和结构性蛋白含氮（N）量约为其重量的 16%左右。前面我们提到多数植物的光合作用速率（碳固定）由核酮糖二磷酸羧化酶所调控（第 5 章）。碳和氮之间的相互关联源于细胞生物化学，并扩展到它们的全球生物地球化学循环中。

生物化学结构和功能所必需的各种元素常以一定的比例存在于活的生物组织中（如茎、叶、骨骼和肌肉等）（Reiners 1986，Sterner and Elser 2002）。例如，叶片组织的 C/N

比值在 25~50 之间（即含氮量约为 1%~2%）。我们估计全球年净初级生产力（NPP）约为 60×10^{15}g C·yr^{-1}，这意味着每年至少需提供 1200×10^{12}g N·yr^{-1}，经生物地球化学过程来满足植物生产出我们所观察的 NPP 量。值得注意的是，一些元素的可给性有限，比如 N 和 P，这些元素的供给调控着多数陆地生态系统的净初级生产力（Reich et al. 1997，LeBauer and Treseder 2008，Elser et al. 2007，Xia and Wan 2008）。

相反，对于大量可获取元素（如 Ca 和 S），净初级生产力常调控它们在生态系统中的循环速率和水体流失速率。一般来说，生物圈对生物体中大量元素的地球化学行为调控极强。而对于生物量非必需元素（如 Na 和 Cl），该调控作用相对较弱（Gorham et al. 1979）。

通过前面章节的学习我们知道，陆地生态系统的 C、N 和 S 主要来自大气。除了古老的、高度风化的土壤外，岩石风化是其他生物化学元素（如 Ca、Mg、K、Fe 和 P）的主要来源。在陆地生态系统中，来自大气圈和岩石圈的元素代表了植物生长所需营养元素的新增量①。然而，由于系统内原有养分的循环和滞留，植物生长并不仅依赖这些新加入的营养元素。事实上，像 N 这样重要的营养元素，在生态系统内的年循环量通常为系统外新输入 N 量的 10~20 倍（表 6.1）②。如此巨大的系统内循环主要是大气圈和岩石圈源元素通过长期滞留和循环所致。重要的生物化学元素通过生物吸收而积累在陆地生态系统中，而那些非必需元素则受简单的地球化学过程调控，经过生态系统没有滞留（Vitousek and Reiner 1975）。

表 6.1　美国新罕布什尔州哈巴德溪北部阔叶林年度养分需求不同来源的组成

过程	N	P	K	Ca	Mg
生长养分需求（kg·hm^{-2}·yr^{-1}）	115.4	12.3	66.9	62.2	9.5
不同来源百分组成（%）					
系统外输入					
大气	18	0	1	4	6
岩石风化	0	1	11	34	37
系统内循环					
再吸收回用	31	28	4	0	2
凋落物周转（包括直接沉降和树干流的输入）	69	67	87	85	87

注：根据式（6.2）和式（6.3）计算得到。

来源：再吸收回用数据来自 Ryan and Bormann（1982）。N、K、Ca 和 Mg 的数据摘自 Likens and Bormann（1995），P 的数据源自 Yanai（1992）。

在本章中，我们会分析陆地生态系统生物化学元素的循环过程。我们从分析植物元素吸收、植物生长过程中元素分配，以及因植物和植物组织死亡导致的元素损失等方面开始。然后我们进一步分析凋落有机物（或者死亡有机物）所含元素（如 N、P、S）在土壤中的转化、释放，被植物吸收或者从生态系统损失。营养元素在生态系统中的年度

① 不像那些广为知晓的哈巴德溪生态系统（Hubbard Brook ecosystem）模型那样（比如 Likens and Bormann 1996），本书中涉及的养分收支把岩石风化释放的养分作为每年进入陆地生态系统的外源（Gorham et al. 1979）。

② Volk（1998）定义了循环率为系统循环量与存在量的比值，陆地生态系统 N 的循环率为 6，磷为 4（详见第 12 章）。

吸收、分配、返还和释放过程形成了养分循环。我们会着重于碳和其他生物化学元素的相互作用，理解陆地植物如何适应受 N 和 P 养分限制的众多陆地生态系统。我们将推演生态系统发育过程中植物生长必需养分的来源变化。

6.2　陆地植物的生物地球化学循环

6.2.1　养分吸收

植物在元素生物化学过程中不可或缺的作用常被人忽视。植物从土壤中获取必需元素（如硝态氮），并将这些元素同化到不同生物化学分子（如氨基酸）中（Oaks 1994）。动物摄食植物及相互捕食，合成新的氨基酸，但是动物蛋白质的组成氨基酸源自于植物的合成。只有在被隔离体系中，如生活在自然盐渍地中的动物，我们确实发现元素以无机态进入动物生物化学过程，即食土癖（geophagy）（Jones and Hanson 1985）。但是这样的现象在自然生物圈中非常少见。

土壤化学性质（包括矿物学和离子交换）对植物吸收必需元素设置了有效性限制。然而，当植物急需吸收某一元素时，会释放有机化合物来增强土壤矿物中该元素的水溶性，如磷元素（第 4 章）。因此，植物能影响它们生长所需养分的可给性，这使得植物能适应不同的土壤肥力水平（Forde and Lorenzo 2011）。尽管叶面吸收养分现象存在，但绝大部分植物养分吸收是通过根系完成的。一些不寻常的捕食昆虫植物可通过消化所捕获的生物来获得 N 和 P（Ademec 1997，Wakefield et al. 2005）。例如，Dixon 等（1980）报道了茅膏菜（*Drosera erythrorhiza*）从所捕食生物吸收的 N 占其年吸收量的 11%~17%。

植物根系吸收离子的方式存在多种途径（Barber 1962）。一些元素溶于土壤溶液中，随水分被植物被动吸收，可满足植物营养需求（Turner 1982）。有时这一方式会导致过量供给，不得不将这些离子主动地排斥在根表面之外。例如，石灰性土壤上生长的沙漠灌木根际常有大量的钙以 $CaCO_3$ 形式存在（Klappa 1980，Wullstein and Pratt 1981）。相反，对于 N、P、K 来说，它们在土壤溶液中的浓度经常很低，通过蒸腾水流难以满足植物营养所需，因此，植物通过酶（即转运蛋白）来携带养分离子以主动吸收方式通过根系质膜通道（Hirsch et al. 1998，Khademi et al. 2004，William and Miller 2001）。已经明确的信号传递过程表明，NO_3^-离子能激活促进其吸收的酶（Zhang and Forde 1998，Tischner 2000）。这些离子转运蛋白在养分吸收过程中消耗大量植物根系呼吸作用释放的能量（第 5 章）。

附着在根细胞膜表面的转运蛋白系统在其酶活性达到饱和前，可随土壤溶液中养分浓度的提高，不断地提高养分吸收速率。Chapin 和 Oechel（1983）发现，生长于寒冷栖息地的北极莎草（*Carex aquatilis*）种群比那些生长在温暖地区的莎草种群具有更高的磷吸收速率，这可能是莎草对寒冷土壤中磷有效性低的适应（图 6.1）。在对比研究中，根系生理学家将“专性吸收速率”（specific absorption rate，SAR）定义为在单位时间内单位质量根系从土壤中吸收养分的速率。

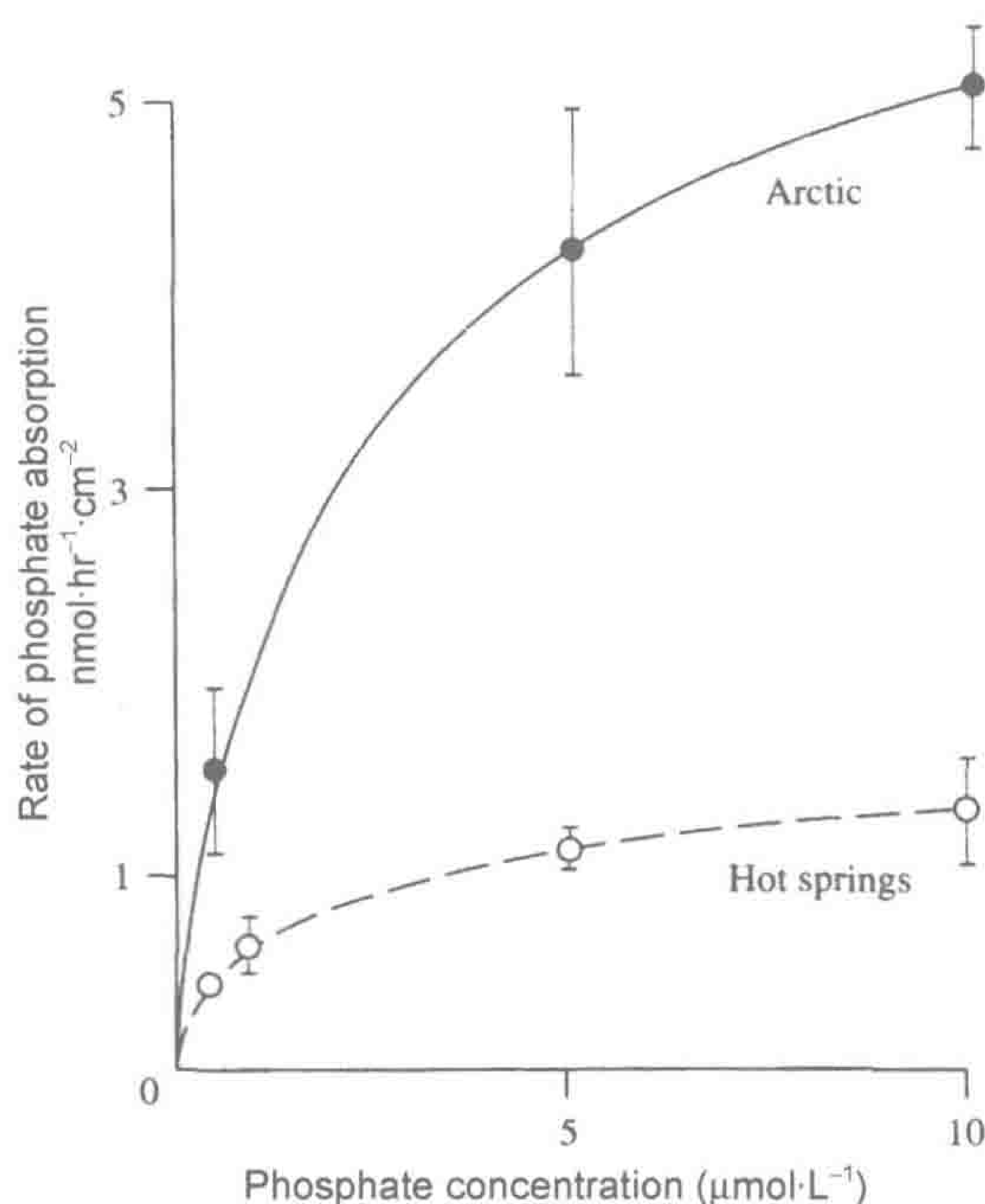


图 6.1 寒冷栖息地（北极）和温暖栖息地（温泉）生长的莎草种群（*Carex aquatilis*）的单位根表面积吸收磷酸根的速率（在 5℃下测定）。

来源：Chapin（1974），美国生态学学会授权使用。

图中文字：Rate of phosphate absorption：磷酸根吸收速率；Phosphate concentration：磷酸根浓度；Arctic：北极；Hot springs：温泉。

在正常情况下，由于 N 和 P 吸收速率极快，以及土壤溶液中 N 和 P 浓度较低，导致根系周围土壤溶液处于 N 和 P 的极度缺乏状态，其吸收速率取决于养分从土壤其他区域向根系的扩散作用（Nye 1977）。在大多数土壤中 P 迁移性很弱，其扩散速率极大地限制了对植物根系 P 的供应（Robinson 1986）。虽然一些植物通过更高效的根酶系来适应土壤养分的匮缺（Pennel et al. 1990），更多的适应方式是通过增加根冠比（或者地下部分和地上部分比值）来增加根在土壤中的生长范围，减小养分的扩散距离（Aerts and Chapin 2000，Clarkson and Hanson 1980，Robinson 1994）。对大多数植物而言，根生长的相对速率决定了其对 N 和 P 的吸收量（Newman and Andrews 1973，图 6.2）。在低磷土壤中植物根生长得到加强（Bates and Lynch 1996，Ma et al. 2001），在养分丰富区域根快速增生（Jackson et al. 1990，Black et al. 1994）。

植物和微生物产生胞外酶进入土壤，分解有机质，释放无机 P。这些胞外酶统称为磷酸酶，在酸性和碱性土壤中，磷酸酶具有不同的形态（Malcolm 1983，Tarafdar and Claassen 1988，Dinkelaker and Marschner 1992，Duff et al. 1994）。在大多数情况下，根际磷酸酶活性与土壤有效 P 含量成反比（Fox and Comerford 1992a，Treseder and Vitousek 2001）。例如，在火焚烧过的土壤种植桉树（*Eucalyptus*），随着土壤有机质的积累，磷酸酶活性逐渐增强（Polglase et al. 1992）。根表磷酸酶活性对在缺磷土壤中生长的植物来说具有极其重要的意义，这一途径为苔原和寒带林区的一些植物提供了年需磷量的 75%（Kroehler and Linkins 1991，Firsching and Claassen 1996）。

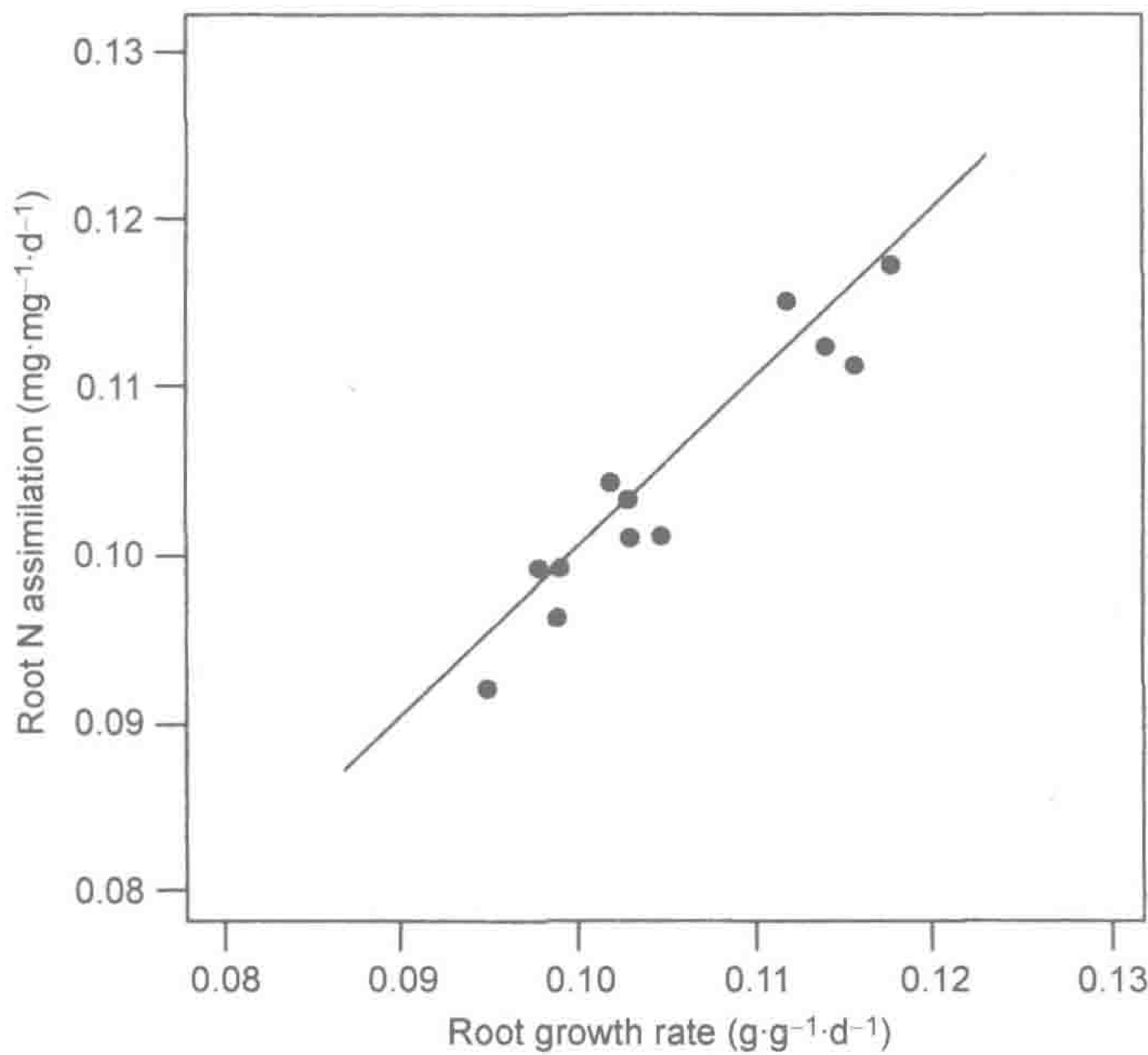


图 6.2　烟草根对 N 的吸收速率与根的相对生长速率之间的关系。
来源：Raper et al.（1978），芝加哥大学出版社授权使用。
图中文字：Root N assimilation：单位质量根的 N 同化速率；Root growth rate：单位质量根的生长速率。

6.2.2　养分平衡

除了需要足够养分供给之外，植物生长还受到土壤养分平衡性的影响（Shear et al. 1946）。Igestad（1979b）发现，对于一些树种的树苗来说，N：P：K：Ca+Mg：S 的比例为 100：15：50：5：10 是最为理想的，可促进其快速生长。对近万种植物分析发现，叶片 N 和 P 含量关系可用一个 2/3 次幂方程来描述，其平均质量比为 10.9（Reich et al. 2010，Kerkhoff et al. 2005）。尽管土壤养分有效性变异巨大，但大多数植物叶片 N 和 P 的质量比在 14~15 之间（Gusewell 2004，McGroddy et al. 2004，Han 2005，Koerselman and Meuleman 1996），在氮缺乏时比值小些，而磷缺乏时比值大些。植物一般很少出现缺养分症状，只是生长得缓慢一些，除非养分供应严重不足（Clarkson and Hansoon 1980）。因此，慢速生长是植物适应贫瘠栖息地的一种方式，即使试验添加养分，植物也常保持原有的慢生长（Chapin et al. 1986a）。

因为在土壤溶液中养分离子带正电荷的要多于带负电荷的，有人怀疑植物吸收是否会导致植物根系表面电荷不平衡。当土壤溶液中阳离子（如 K^+）被植物吸收引起负电荷离子过剩时，植物会分泌出 H^+来维持电荷平衡（Maathuis and Sanders 1994）。随后，这个 H^+将另一个 K^+从阳离子交换位点上替换下来进入土壤溶液。植物组织中高 N 浓度可引起电荷不平衡，这主要是由 N 吸收过程主导的（表 6.2）。Oaks（1992）解释了植物如何吸收 NH_4^+-N 导致根表微区酸化的机制（图 6.3）。而当植物吸收 NO_3^--N 时则导致相反的效应，植物通过释放 HCO_3^-和有机阴离子来平衡电荷（Nye 1981，Hedley et al. 1982a，Schoettelndreier and Falkengren-Grerup 1999）。

表 6.2　多年生黑麦草的化学组成与离子平衡

	N	P	S	Cl	K	Na	Mg	Ca
叶片百分比（%）	4.00	0.40	0.30	0.20	2.50	0.20	0.25	1.00
相当质量（g）	14.00	30.98	16.03	35.46	39.10	22.99	12.16	20.04
产生电荷数（mEq）	285.7	12.9	18.7	5.6	63.9	8.8	20.6	49.9
电荷总数（mEq）	±285.7		−37.2			+143.1		
电荷不平衡百分比（%）								
（a）吸收 NH_4^+-N 时：285.7+143.1−37.2=+391.6								
（b）吸收 NO_3^--N 时：143.1−285.7−37.2=−179.8								

来源：Middleton 和 Smith（1979），Springer 授权使用。

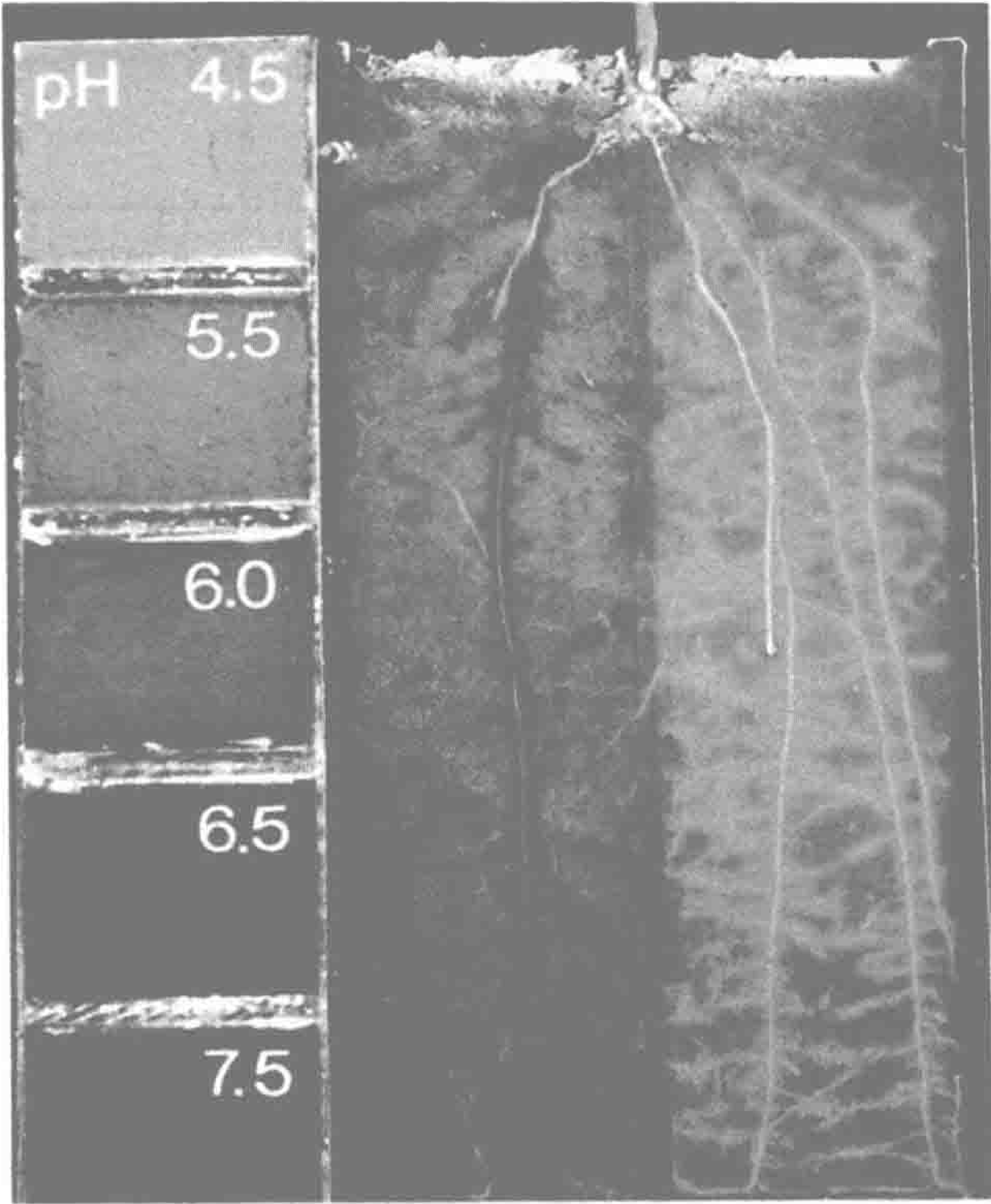


图 6.3　施用 NO_3^--N（左）和 NH_4^+-N（右）对植物根际土壤 pH 的影响（酸度指示剂表示）。
来源：Oaks（1994），NRC Research Press 授权使用。

6.2.3　氮同化

在不同的生境中，土壤氮有效态以 NH_4^+-N 还是 NO_3^--N 为主受环境条件影响，主要影响了 NH_4^+-N 向 NO_3^--N 的转化过程，即硝化作用[nitrification，式(2.17)和式(2.18)]。例如，在淹水土壤中几乎所有的氮以 NH_4^+-N 存在（Barsdate and alexander 1975），而在一些沙漠和森林土壤中，矿化的 NH_4^+-N 几乎都转化为 NO_3^--N（Virginia and Jarrell 1983，Nadelhoffer et al. 1984）。许多植物品种为喜 NO_3^--N 型，但却生长在硝化作用很低或者被抑制的生境中，在 NH_4^+-N 胁迫下茁壮生长（Haynes and Goh 1978，Adams and Attiwill 1982，Falkengren-Grerup 1995，Kronzucker et al. 1997，Wang and Macko 2011）。

一些土壤中存在蛋白质分解产生的氨基酸（Yu et al. 2002，Hofmockel et al. 2010）是原始生境中植物氮的一个来源，包括苔原（Kielland 1994，Schimel and Chapin 1996）、寒带和温带森林（Nasholm et al. 1998，Finzi and Berthrong 2005）及沙漠（Jin and Evans 2010）生态系统。应用同位素（Nasholm et al. 1998）和纳米“量子点”标记（Whiteside et al. 2009）示踪技术，已证明植物可直接吸收氨基酸。一般来说，当土壤无机氮可给量很低时，植物直接吸收氨基酸量最多（Finzi and Berthrong 2005）。英国一草原生态系统中，多数植物品种对无机氮的喜好度要高于氨基酸（Harrison et al. 2007）。

一旦进入植物体内，NO_3^-和 NH_4^+都被转化成氨基（$—NH_2$），与可溶态有机物相结合。多数木本植物体内这种转化主要发生在根部，然后以酰胺、氨基酸、酰脲等化合物经木质部蒸腾流转运至地上部分（Andrews 1986，Tischner 2000）。某些植物木质部蒸腾流输送的是 NO_3^--N，而 NO_3^-还原为氨基（$—NH_2$）的过程则发生在叶片组织中（Smirnoff et al. 1984）。最后，多数植物氮被同化到各种蛋白质中，多余的氮则以精氨酸储存起来（Llacer et al. 2008）。

NO_3^-转化为氨基（$—NH_2$）的过程为生化还原反应，消耗代谢能量，由硝酸还原酶（nitrate reductase）催化转化。也许有人会问，为什么多数植物不是明显地喜好 NH_4^+-N？那样的话，后续同化过程就更加容易了。现有以下几个方面的解释。首先，NH_4^+易与土壤阳离子交换位点交互作用，而 NO_3^-在大多数土壤中是迁移性最强的离子。因此，在相当的条件下，NO_3^-通过扩散或物质流向植物根系迁移的速率要远高于 NH_4^+（Raven et al. 1992）。植物若利用 NH_4^+则需消耗根系生长产生的更多能量，以弥补上述扩散速率的差距（Gijsman 1990，Oaks 1992，Bloom et al. 1993）。

吸收 NO_3^-也可避免 NH_4^+和其他正电荷养分离子对根表转运蛋白的竞争。例如，当土壤溶液中 K^+浓度较高时，会减少 NH_4^+的吸收（Haynes and Goh 1978）。最后，即使较低浓度的 NH_4^+对植物组织亦存在潜在的毒害作用。上述因吸收 NH_4^+-N 引起的潜在不利因素可以解释为什么多数植物喜好 NO_3^--N 的原因，即使热动力学计算表明还原 NO_3^-需要消耗比直接同化 NH_4^+或者氨基酸更多的代谢能（Middleton and Smith 1979，Gutschick 1981，Bloom et al. 1992，Zerihun et al. 1998）。

但是，我们还不清楚为什么大量木本植物在根部存在大量的硝酸还原酶，即使在叶组织中硝酸还原与光合作用耦合反应，其消耗能量更低（Guschick 1981，Andrews 1986）。向土壤添加 NO_3^-常诱导根系在合成 NO_3^-转运蛋白的同时生成更多的硝酸还原酶（Lee and Stewart 1978，Hoff et al. 1992，Oaks 1994，Bloom et al. 1992，Zerihun et al. 1998）。有证据表明在植物地上部分，当 NO_3^-水平非常高时硝酸还原酶数量也会增加（Andrews 1986）。当植物生长在高 CO_2 浓度环境中，光合作用速率和 NO_3^-吸收都会增加，但是这种响应不具普遍性（Bassirirad 2000）。

6.2.4　固氮作用

一些细菌具有固氮酶（nitrogenase），在细胞内局部缺氧条件下催化大气 N_2 转化为 NH_3［详见式（2.10）］。这类细菌包括了游离生长（asymbiotic）在土壤中的固氮菌，以及与高等植物根共生（symbiotic）的根瘤菌（*Rhzobium*）和弗兰克氏菌（*Frankia*）。共生固氮菌定殖在根瘤中，在田间非常容易识别。豆科植物（Leguminosae）是广为人知

的共生固氮植物（Bryan et al. 1996）。

通过生物固定进入陆地生态系统的氮被定义为“额外”输入，来源于陆地生态系统地理边界外的大气。将 N_2 还原成 NH_3 需要大量由呼吸作用产生的代谢能。Gutschick（1981）认为高等植物共生固氮的效能与植物通过根部硝酸还原酶吸收 NO_3^-途径相比，效能不算太低。具有共生固氮的陆地植物只有几类，非常有意思的是，净初级生产力的氮限制现象十分常见，为什么共生固氮在植物界没有普遍存在（Vitousek and Howarth 1991，Crews 1999）呢？全球仅有 2.5%植物净初级生产力参与固氮（Gutschick 1981）。

固氮作用需要消耗能量使该生物地球化学过程与由净初级生产力提供的有机碳可给性相关联。具有共生固氮作用的植物，其固氮量往往与光合作用速率和植物生长效率直接相关（Bormann and Gorden 1984）。在高 CO_2 浓度环境生长的植物幼苗，其共生固氮作用增强（Tissue et al. 1997，Millett et al. 2012），但这一效应是否在长期田间试验中持续存在尚不清楚（Huangate et al. 2004）。非共生固氮的游离异养固氮细菌常见于可随时提供固氮能源需求的有机土或者有机质含量高的区域（Granhall 1981，Billings et al. 2003）。富有机质环境也有助于形成固氮酶所需的细胞内厌氧条件（Marchal and Vanderleyden 2000）。例如，在腐烂的枯木上常可观察到生物固氮迹象（Roskoski 1980，Silvester et al. 1982，Griffiths et al. 1993），可能与厌氧纤维降解细菌有关（Leschine et al. 1998）。固氮的共生体系也常见于有其他生物提供丰富有机质的各种微观生境中，如沙漠草本植物根区（Herman et al. 1993）、白蚁肠道（Breznak et al. 1973，Yamada et al. 2006，Hongoh et al. 2008）、菠萝果实内部（Tapia-Hernandez 2000）、寒带森林的羽苔层（DeLuca et al. 2002）和热带雨林切叶蚁的真菌“乐园”（Pinto-Tomas 2009）等。研究人员常借助分子生物技术，应用固氮酶编码基因（nifH）来鉴定上述不同生境中的生物固氮作用（Widmer et al. 1999，Reed et al. 2010）。

在共生固氮和非共生固氮体系中，固氮作用一般都会被高浓度有效氮抑制（Cejudo et al. 1984）。综合研究表明，生物固氮速率受土壤 N∶P 比值的调控（Chapin et al. 1991，Smith 1992a），添加磷可刺激非共生固氮作用（图 6.4）。在细菌体内，磷可激活固氮酶编码基因的表达（Stock et al. 1990），这说明氮、磷的全球耦合循环是具有分子生物学基础的。固氮酶不可或缺的铁（Fe）和钼（Mo）结构组分使得生物固氮与自然生态系统中这些元素的可给性相关（Kim and Rees 1994，O'Hara et al. 1988）。一些森林土壤非共生固氮作用受低 Mo 有效性的限制（Silvester 1989，Barron et al. 2009）。一些共生固氮植物通过酸化根际土壤来提高 Fe 和 P 有效性（Ae et al. 1990，Raven et al. 1990，Gillespie and Pope 1990），豆科植物存在多种途径使其在低磷土壤生长时保障 P 的吸收及在体内滞留（He et al. 2011，Venterink 2011）。

植物组织氮同位素比（即 $\delta^{15}N$）与第 5 章碳同位素比计算（Robinson 2001）一样。大气含有 99.63%^{14}N 和 0.37%^{15}N，可以作为氮同位素比标准。固氮酶对氮同位素（$^{15}N_2$ 和 $^{14}N_2$）选择性非常小（Handley and Raven 1992，Hogberg 1997），因此，通过比较在同一土壤上生长的植物氮同位素比来识别哪些植物参与了固氮作用（Virginia and Delwiche 1982，Yoneyama et al. 1993）。固氮植物 $\delta^{15}N$ 值一般是负值或者与大气比值相当，而非固氮植物受土壤氮转化过程的影响，其 $\delta^{15}N$ 值波动范围大且多为正数（Garten and Van Miegroet 1994，Hogberg 1997；图 6.5）。

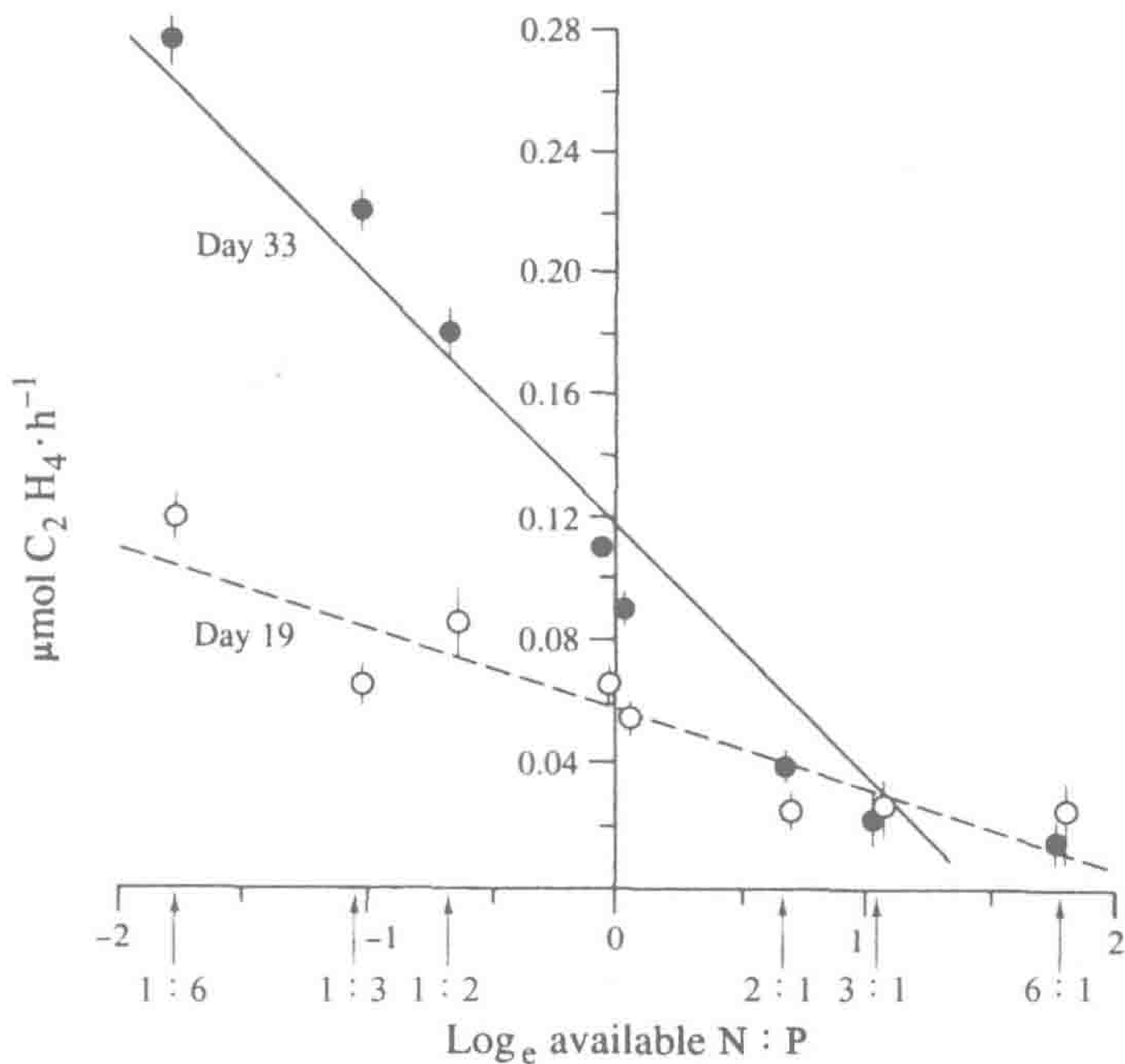


图 6.4 非共生固氮细菌固氮活性（以乙炔还原活性表征）与土壤 N：P 比值的关系（接种后 19 天和 33 天比较）。

来源：Eisele et al.（1989），Springer 出版社授权使用。

图中文字：available N：P：有效态 N：P 比。

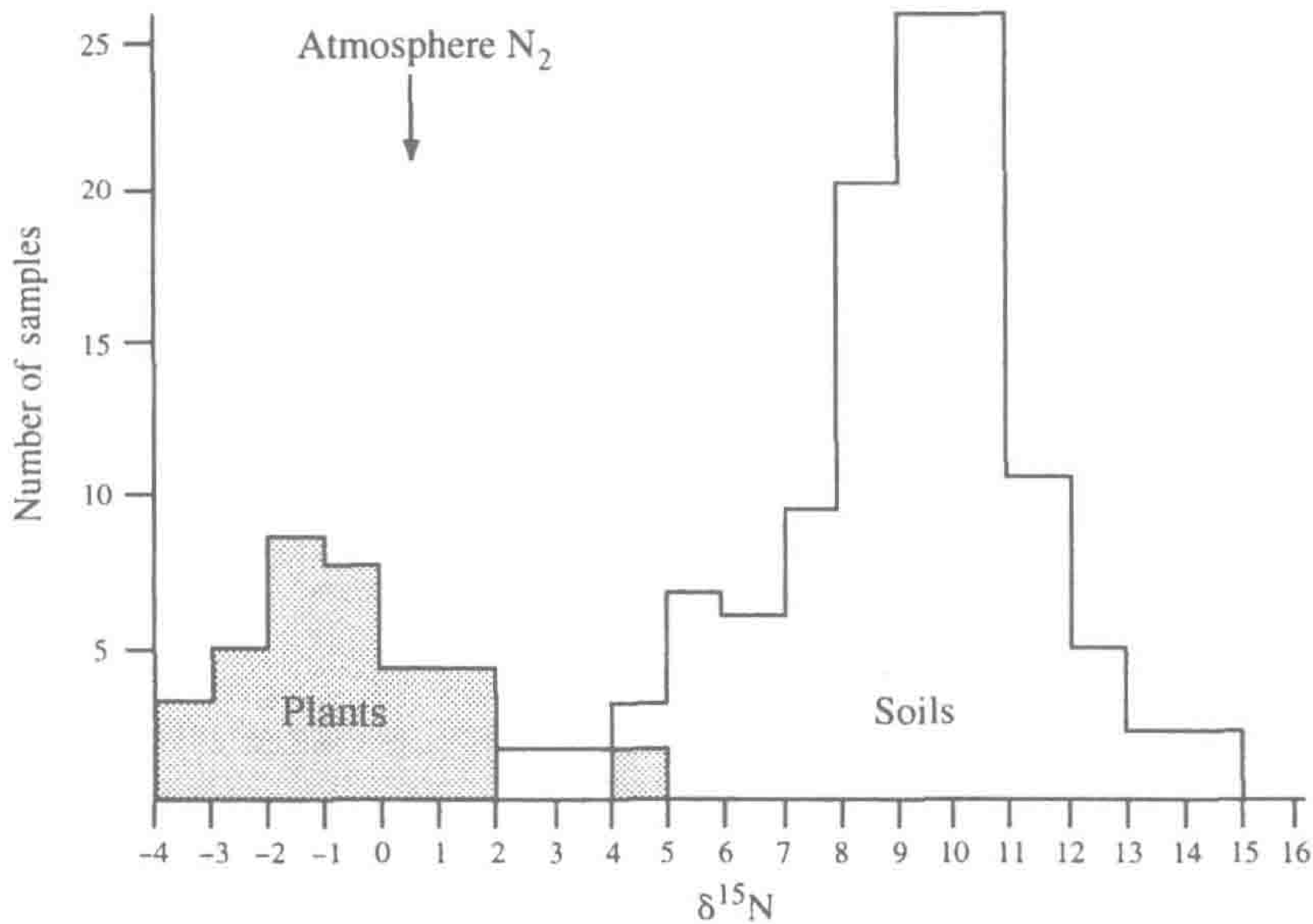


图 6.5 全美 34 种固氮植物和 124 种土壤中 $\delta^{15}N$ 值频数分布。

来源：根据 Shearer and Kohl（1988，1999）的数据绘制。

图中文字：Number of samples：样本数；Plants：植物；Soils：土壤；Atmosphere N_2：大气中的 N_2。

Shearer 等（1983）计算了实验室不加氮（即所有氮均来自大气）和正常田间条件下生长的牧豆树（*Prosopis*）$\delta^{15}N$ 值的差异，推算出田间种植牧豆树有 43%~61%的氮来

自生物固氮。一旦共生固氮植物死亡，所固定的氮被生态系统中其他植物利用（Huss-Danell 1986，van Kessel et al. 1994）。Lajtha 和 Schelesinger（1986）发现，与牧豆树混生的沙漠灌丛（*Larrea*）$\delta^{15}N$ 值比其单独生长时的值要低。

由于固氮酶在实验室条件下能将乙炔还原为乙烯，因此，固氮酶活性可以应用乙炔还原法测定。将植物或根瘤放置于一密闭箱内，或者把密闭箱放在田间小区中，向密闭箱注入乙炔，经过培养后用气相色谱分析乙烯生成量。然而，乙烯生成量并不完全等同于固氮酶潜在活性，因为固氮酶对不同底物（N_2 和 C_2H_2）具有不同的亲和力。精确的 N_2 还原为 NH_3 的转化率可用其他方法测定（Schwintzer and Tjepkema 1994，Liengen 1999）。例如，将 $^{15}N_2$ 注入密闭箱，以土壤或实验植物的 ^{15}N 有机化合物增量来表征实际固氮强度（Silvester et al. 1982，Zechmeister-Boltenstan and Kinzel 1990）。

异养固氮细菌和蓝细菌（蓝绿藻）分布广泛，其固氮作用对一些陆地生态系统来说是重要的氮源（Reed et al. 2011）。在一些沙漠生态系统，土壤表面覆盖了一层蓝细菌壳，其固氮强度异常高（Rychert et al. 1978），但是在多数情况下非共生固氮作用每年约提供 1~5 kg $N \cdot hm^{-2}$（Boring et al. 1988，Cushon and Feller 1989，Son 2001，Cleveland et al. 2010）。该固氮量要比年干湿沉降氮量低（Schwintzer and Tjepkema 1994）。

共生固氮作用对陆地生态系统的重要性决定于与固氮细菌共生的宿主植物种群（Reed et al. 2011）。牧场通常种植三叶草，其固氮强度一般为每年 100~200 kg $N \cdot hm^{-2}$（Bolan et al. 2004）。在自然生态系统中，高固氮作用常发现于干扰后外来植物入侵区域，因为充足的光照提高了光合作用（Vitousek and Howarth 1991）。例如，山火过后的道格拉斯冷杉（Douglas fir）恢复林中，Youngberg 和 Wollum（1976）发现根瘤植物鼠李属灌木（*Ceanothus velutinus*）在局部区域年固氮强度达到 100kg $N \cdot hm^{-2}$。长于夏威夷新鲜火山灰上的入侵蜡果杨梅（*Myrica fay*）是系统重要的氮源（约为 18 kg $N \cdot hm^{-2}$）（Vitousek et al. 1987）。在多数情况下，随着生态系统日益恢复，共生固氮植物重要性逐渐下降，在原始植被种群中共生固氮植物种群很有限。然而，广泛分布于热带雨林中的豆科植物种群值得进一步研究（Kreibich et al. 2006，Vitousek et al. 2002）。由于共生固氮植物在陆地生态系统中呈零星分布，使得应用其区域研究结果来估算对全球氮循环重要性贡献变得十分困难。全球自然生态系统每年由生物固氮（共生+非共生）所提供的氮总量约为 100×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$，约占陆地植物年需氮量的 10%（第 12 章）。

6.2.5 菌根真菌

真菌与高等植物共生现象在多数生态系统中十分普遍（Allen 1992）。这一共生关系对植物营养，甚至对陆地植物起源有着重要意义（Simon et al. 1993，Courty et al. 2010）。共生关系存在多种形式。温带多数树种与外生菌根真菌形成共生体。真菌着生在细根表面形成鞘状结构，其余菌丝则进入周边土壤。在多数区域，尤其在热带，植物与内生菌根真菌共生，菌丝穿透根细胞。

菌根真菌菌丝体具有巨大表面积和高效吸收能力，从土壤中汲取养分并转运到高等植物根内。新近的研究揭示了植物-菌根真菌共生体的基因发育和向根转运磷的转运蛋白分子结构（Harrison and van Buuren 1995，Bucher 2007）。菌根真菌分泌胞外酶（如纤维素酶和磷酸酶）直接参与降解土壤有机质（Antibus et al. 1981，Dodd et al. 1987，Hodge

et al. 2001），以及通过释放有机酸风化土壤矿物（Bolan et al. 1984，Illmer et al. 1995，van Breemen et al. 2000，van Scholl et al. 2008，Blum et al. 2002；详见第 4 章）。值得注意的是，这些反应大都与植物根系有关，菌根真菌仅仅促进了根际的这些反应，增加了植物的总养分吸收率（Bolan 1991）。作为回报，菌根真菌获得宿主植物提供的碳水化合物。

众所周知，在贫瘠土壤中菌根真菌具有非同寻常的意义。Treseder 和 Vitousek（2001）在夏威夷缺磷土壤中发现，菌根侵染率越高，胞外磷酸酶分泌得越多，植物磷吸收量就越大。多种松树与外生菌根真菌共生，这可能是其在养分匮乏土壤中成功定植的原因。多数热带树种与内生菌根真菌形成共生体，得以正常生长（Janos 1980）。在澳大利亚低磷土壤上生长的桉树品种（*Eucalyptus*）普遍为内生菌根真菌所侵染。Berline 等（1986）报道了在以色列玄武岩（basaltic）发育土壤上种植灰白岩蔷薇（*Cistus incanus*）因无菌根真菌侵染导致无一存活，而种植在附近石灰性土壤或是玄武岩发育土壤上的同一品种因施肥而生长良好。

菌根真菌对低扩散速率的土壤养分迁移特别重要。大量的研究表明，菌根真菌对磷营养（Koide 1991）及氮和其他养分吸收（Bowen and Smith 1981，Ames et al. 1983，Govindarajulu et al. 2005）具有重要作用。在森林中菌根真菌参与了乔木根系对氨基酸的吸收。菌根真菌贡献了 61%~68%的北极苔原氮吸收（Hobbie and Hobbie 2006）。

一些菌根真菌共生植物叶片各养分水平显著增加，也促进了植物更高的生长速率（Schultz et al. 1979）。Rose 和 Youngberg（1981）在缺氮土壤上种植鼠李（*Ceanothus velutinus*），比较研究菌根真菌和固氮菌与植物共生作用的内在机制（表 6.3）。当两种共生作用同时存在时植物生长最佳，根 / 茎比值也有所下降；固氮作用促进了菌根真菌对磷的吸收。这些结果表明高等植物营养存在很强的 N、P、C 相互作用。

表 6.3　菌根真菌和固氮根瘤菌对鼠李苗（*Ceanothus velutinus*）生长及固氮量的影响

	对照	菌根真菌共生	固氮根瘤菌共生	菌根真菌和固氮根瘤菌共生
茎干重均值（mg）	72.8	84.4	392.9	1028.8
根干重均值（mg）	166.4	183.4	285.0	904.4
根/茎比值	2.29	2.17	0.73	0.88
每株根瘤数	0	0	3	5
根瘤干重均值（mg）	0	0	10.5	44.6
乙炔还原活性（$mg·根瘤^{-1}·h^{-1}$）	0	0	27.85	40.46
菌根真菌侵染百分数（%）	0	45	0	80
营养元素浓度（地上部，%）				
N	0.32	0.30	1.24	1.31
P	0.08	0.07	0.25	0.25
Ca			1.07	1.15

来源：Rose and Youngberg（1981），NRC Research Press 授权使用。

养分匮乏时植物生长一般较为缓慢，但其光合作用仍维持较高速率（Chapin 1980），植物体内可溶性碳水化合物含量增加。Marx 等（1977）发现火炬松（*Pinus taeda*）根系高水平碳水化合物刺激菌根真菌侵染（图 6.6）。当植物生长在高 CO_2 环境中，细根中碳

水化合物浓度增高，促进了菌根真菌生长（DeLucia et al. 1977，Pritchard et al. 2008a，Phillips et al. 2011a）。因此，植物体内将碳水化合物输送到根部可促进菌根真菌的养分吸收，缓解养分匮乏（Bucking and Shachar-Hill 2005，Ryan et al. 2012）。

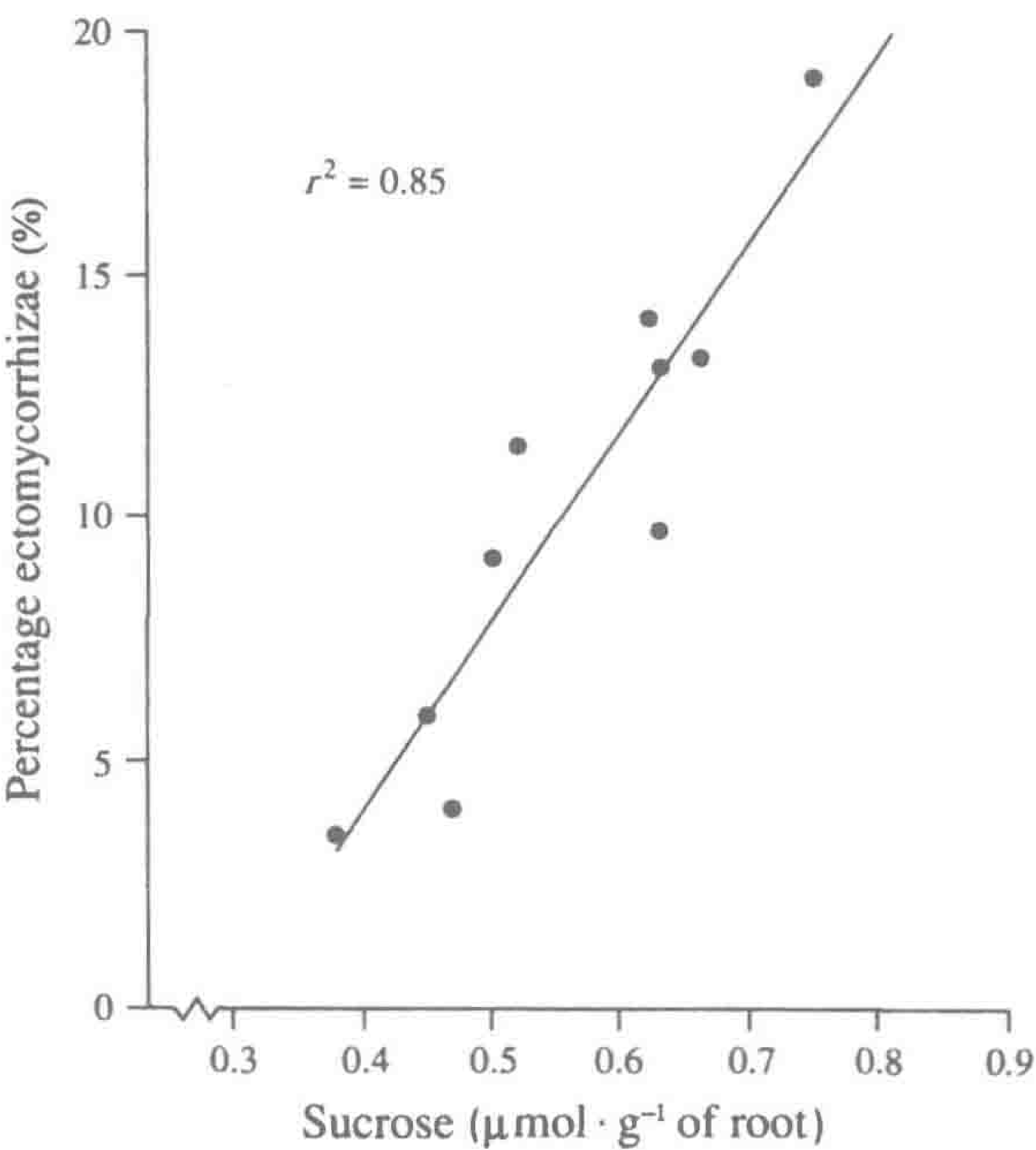


图 6.6　火炬松（*Pinus taeda*）外生菌根真菌侵染与根蔗糖含量之间的相互关系。
来源：Marx et al.（1977）
图中文字：Percentage ectomycorrhizae：外生菌根百分比；Sucrose：蔗糖。

菌根真菌利用宿主植物固定的一部分碳水化合物，即消耗部分可用于植物生长的净初级生产力（Rygiewicz and Andersen 1994）。共生真菌消耗碳水化合物的代价是显著的，通常被实验低估；在施肥处理时菌根侵染率下降，植物生长则增加（Blaise and Garbaye 1983）。大多数植物向菌根真菌输出的碳水化合物明显降低净初级生产力约 15%（Hobbie 2006；参见表 5.1）。

6.3　陆地植被中养分归趋与循环

6.3.1　系统内养分年循环

植物吸收的土壤养分分配于新生组织中。虽然短生长周期的植物组织（叶和细根）仅占很小一部分总生物量，但它们获得大部分的年养分吸收量（Pregitzer et al.，2010）。英格兰落叶林的叶和根获得输向新生组织 87%的氮和 79%的磷（Cole and Rapp 1981）。美国科罗拉多州以格兰马草（*Bouteloua gracilis*）为主多年生草地的新生地上部分生长获得 67%的全年氮吸收量（Woodmansee et al.，1978）。

当叶芽打开、新叶开始生长时，叶组织常含有较高的氮、磷、钾浓度。随着叶片成熟，这些养分浓度也随之降低（Van den Driessche 1974）。部分原因是由于光合作用产物

的累积和叶片变厚所致。单位面积叶生物量（mg·cm^{-2}）在生长期能增加近 50%，随后随叶衰老而下降（Smith et al. 1981）。氮和磷浓度随叶组织碳水化合物和纤维素积累而被稀释。相反，有些元素（如 Ca、Mg、Fe）则会随叶龄而增加（van den Driessche 1974）。钙浓度随叶龄增加是由于叶片二次变厚引起的果胶酸钙在细胞壁沉积，以及草酸钙在细胞液泡中储存。

尽管不同植物物种间存在差异，但成熟叶养分浓度与光合速率（第 5 章）和植物生长（Tilton et al. 1978）密切相关，叶分析因此常被作为土壤肥力的检测指标（van den Driessche 1974）。叶微量金属元素含量通常与植物定植土壤的金属含量相关，该方法也被用于一些地区矿物勘探（Cannon 1960，Brooks 1973）。在热带雨林肥沃土壤上生长的植物叶片含有较高的大量养分元素浓度（Vitousek and Sanford 1986）。Yin（1993）发现寒冷地区落叶林叶组织氮和磷浓度的物种间系统性变化要高于热带地区。寒冷地区叶组织高养分浓度可促进更高的光合作用速率和植物生长速率，以适应较短的年生长期（Mooney and Billings 1961，Köner 1989，Reich and Oleksyn 2004）。

施用特定养分可引起植物组织中其他养分浓度的显著变化。例如，Miller 等（1976）发现对科西嘉松树（*Pinus nigra*）施加氮肥后叶含氮量增加，但 P、Ca、Mg 含量降低。给缺氮植物施加氮肥可增强光合作用，而叶片中其他养分元素浓度可被新积累的碳水化合物稀释（Fowells and Krause 1959，Timmer and Stone 1978，Jarrell and Beverly 1981）。一些研究表明，植物吸收的土壤磷无法满足新生组织有效氮水平下的最大生长所需。其他研究也发现植物氮水平的提高亦可增加其他元素的吸收（如表 6.3）。植物对多元素施肥的响应表明平衡营养对植物最大生长具有重要意义。

当植物叶完全展开时，单位面积叶养分含量变化表征了叶和茎间养分的迁移。Woodwell（1974）发现橡树叶初夏时快速累积氮素，可能是光合酶合成的需要。在生长期，植物叶组织氮、磷、钾含量保持相对稳定的高水平；但是在秋季落叶前，叶组织中这三种养分含量迅速降低。这一损失通常表明叶组织养分被植物主动回收，供来年使用。一些痕量微量养分也会在落叶前被回收（Killingbeck 1985），但叶组织钙和镁的回收较为有限。Fife 和 Nambiar（1984）发现，辐射松（*Pinus radiata*）回收氮、磷、钾等养分不仅与落叶有关，即使在生长期前后均有转移。

植物叶养分含量亦受降雨影响，雨水可淋失叶表面养分（Tukey 1970，Parker 1983）。叶组织钾含量的季节性变化表明了降雨淋失的存在，这是因为钾具有很高的溶解性并富集于叶表细胞中。不同养分受雨水淋失难易程度一般为：

$$钾 \gg 磷 > 氮 > 钙 \tag{6.1}$$

在落叶前，雨水淋失率一般随叶衰老而增加，因此，在分辨因雨水淋失和主动回收引起的养分变化时需谨慎（Ostman and Weaver 1982）。

不同叶片类型的养分雨水淋失是不同的。Luxmoore 等（1981）计算了美国田纳西州一林地中针叶林针叶的养分淋失率要低于阔叶落叶林叶片。这一差异可能源于叶养分浓度、叶表面积/体积比值、叶表质地、叶龄等的不同。热带潮湿地区生长的硬质阔叶表面光滑，通过减少树叶与雨水的接触时间来减少淋失，这可能是一种适应机制（Dean and Smith 1978）。潜在宿主树种间的养分流失差异可能解释了其附生植物的多少（Benzing

and Renfrow 1974，Awasthi et al. 1995），大多数附生植物缺磷（Wanek and Zotz 2011）。

穿透植被冠层的雨水被称为透冠降水（throughfall），通常用置于地表的漏斗或水槽来收集。透冠水含有从树叶表面淋洗下的养分，对养分（如钾）的循环十分重要（Parker 1983，Schaefer and Reiners 1989）。在林地中沿树干流下的雨水被称为树干流（stemflow）（Levia and Frost 2003）。树干流中养分含量也很高，但透冠降水到达地面的水量要比树干流大得多。树干流将高浓度养分输回植物根部土壤，这对植物来说具有十分重要的意义（Gersper and Holowaychuk 1971）。

养分淋失具有一定的季节性，决定于林地种类和当地气候。对于温带落叶林来说，夏季月份的养分淋失是最大的（Lindberg et al. 1986）。透冠降水中的养分部分来自沉降于叶面的大气气溶胶（第 3 章）。实际上，Linderberg 和 Garten（1988）发现植被冠层淋失的硫酸盐 85%来自于叶面的大气干沉降，也有研究应用透冠降水中硫酸根含量来估算冠层大气干沉降量（Garten et al. 1988，Iven et al. 1990，Neary and Gizyn 1994）。

对于大多数元素来说，由于叶面养分淋失的存在，使得根据透冠降水养分含量估算冠层叶面干沉降变得困难（第 3 章）。有研究表明，叶片能吸收雨水中的养分，尤其是溶解态的氮（Carlisle et al. 1996，Miller et al. 1976，Garten and Hanson 1990，Lovett and Lindberg 1993）。各种含氮的活性气体（NH_3、NO_x 和硝酸过氧化乙酰）也经叶面吸收（Gessler et al. 2000，Sparks et al. 2003）。

6.3.2 凋落物

当植被生物量保持不变时，即新生组织年产量与植物凋亡部分的生物量相平衡（第 5 章）。在系统内循环中，植物凋落物是养分回归土壤的重要途径，尤其对氮和磷而言（图 6.7）。植物每年地下根的死亡也给土壤回归了养分（Cox et al. 1978，Vogt et al. 1983，Burke and Raynal 1994）。

凋落物养分浓度与成熟叶养分浓度不同，这是由于叶片在衰老过程中部分元素被再吸收回用（Killingbeck 1996）。Chaptin 等（1986b）发现苔原灌木白毛羊胡草（*Eriophorum vaginatum*）叶片在衰老过程中所有有机氮和磷化合物降低程度相似，这表明植物回收的养分并不局限于易于水解的部分生化化合物。植物细根衰老过程（Freschet et al. 2010）和边材老化为心材的过程（Laclau et al. 2001）也存在养分再吸收回用。养分再吸收回用是植被高效利用养分的另一方式（第 5 章关于光合作用过程中养分利用率的讨论）。被再吸收回用的养分用于未来产生净初级生产力，提高单位吸收养分固碳量（Salifu and Timmer 2003）。

综合不同类型植物数据，Aert 等（1996）发现在叶片衰老过程中平均再吸收回用约 50%氮和 52%磷。Vergutz 等（2012）认为植物从其叶中再吸收回用的氮和磷可超过 60%。然而，加利福尼亚灌木丛（表 6.4）、Hubbard Brook 林地（表 6.1）和草地生态系统中（Woodmansee et al. 1978）叶片氮和磷的吸收回用率较低。Lajtha（1978）发现了一个特例，生长于石灰岩土壤的沙漠三齿拉瑞阿（*Larrea tridentata*）灌丛的叶片磷再吸收回用率高达 72%~86%，由于形成磷酸钙沉淀使得石灰岩土壤磷有效性受限（图 4.10）。Delucia 和 Schlesinger（1995）报道了美国东南部磷限制沼泽中翅萼树（*Cyrilla racemiflora*）叶片磷再吸收回用率达到 94%。

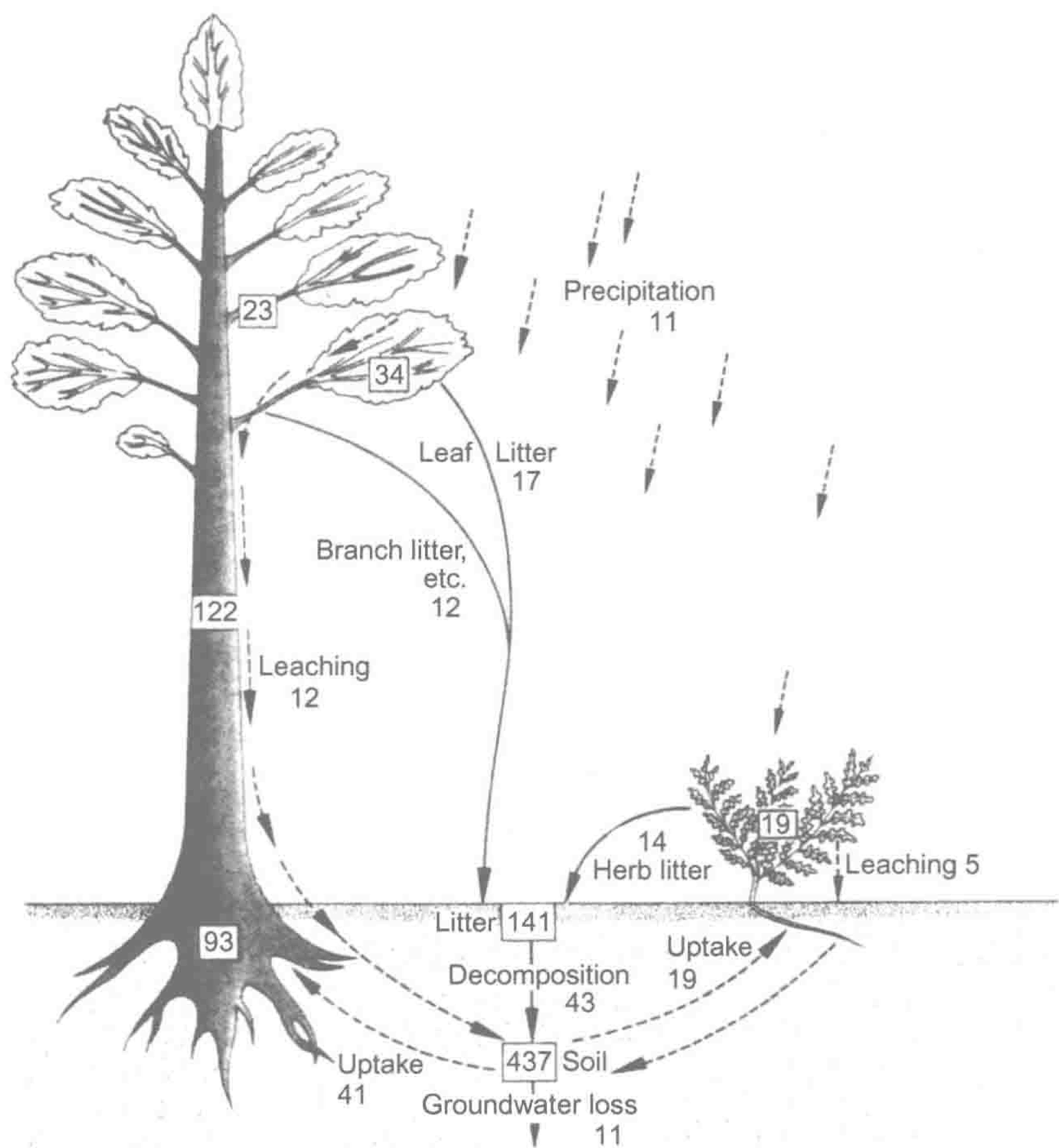


图 6.7　英国森林生态系统中钙的系统内循环。各库以 $kg\cdot hm^{-2}$ 为单位，年通量以 $kg\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$ 为单位。

来源：Wittaker R.H.，Communities and Ecosystem（1970，p.110），Prentice Hall 出版社（Upper Saddle River，New Jersey，USA）授权使用。

图中文字：Precipitation：降水；Leaf：叶；Litter：凋落物；Branch litter：凋落枝条；Leaching：淋失；Herb litter：草本植物凋落物；Decomposition：分解作用；Uptake：吸收；Soil：土壤；Groundwater loss：地下水损失。

植物生长在养分有效性低或者贫瘠土壤中，其老叶和凋落物中养分含量往往较低；在其叶衰老过程中被再吸收回用的大部分叶片养分的绝对量要少于其生长在高养分有效性环境中（Chapin 1988，Boerner 1984，Pugnaire and Chapin 1993，Killingbeck 1996，Kobe et al. 2005）。众多研究表明，植物根据其定植土壤肥力来调节其对叶片养分再吸收回用率的能力很有限（Chapin and Kedrowski 1983，Birk and Vitousek 1986，Chapin and Moilanen 1991，Enoki and Kawaguchi 1999）。

在肥沃和贫瘠土壤中生长的植物间存在再吸收养分利用率的差异，这并非是植物的直接响应，而是具有更高养分再吸收能力的植物占据贫瘠土壤优势种群所决定的（Pastor et al. 1994，Chapin 1986b，Schlesinger et al. 1989）。在热带森林中，磷再吸收回用率与土壤肥力水平呈反函数（Kitayama et al. 2000，图 6.8）。菌根真菌共生和体内磷保留机制使得热带树种很好地适应热带区域广泛分布的贫磷土壤（Cuevas and Medina 1986，Paoli et al. 2005，Cleveland et al. 2011）。

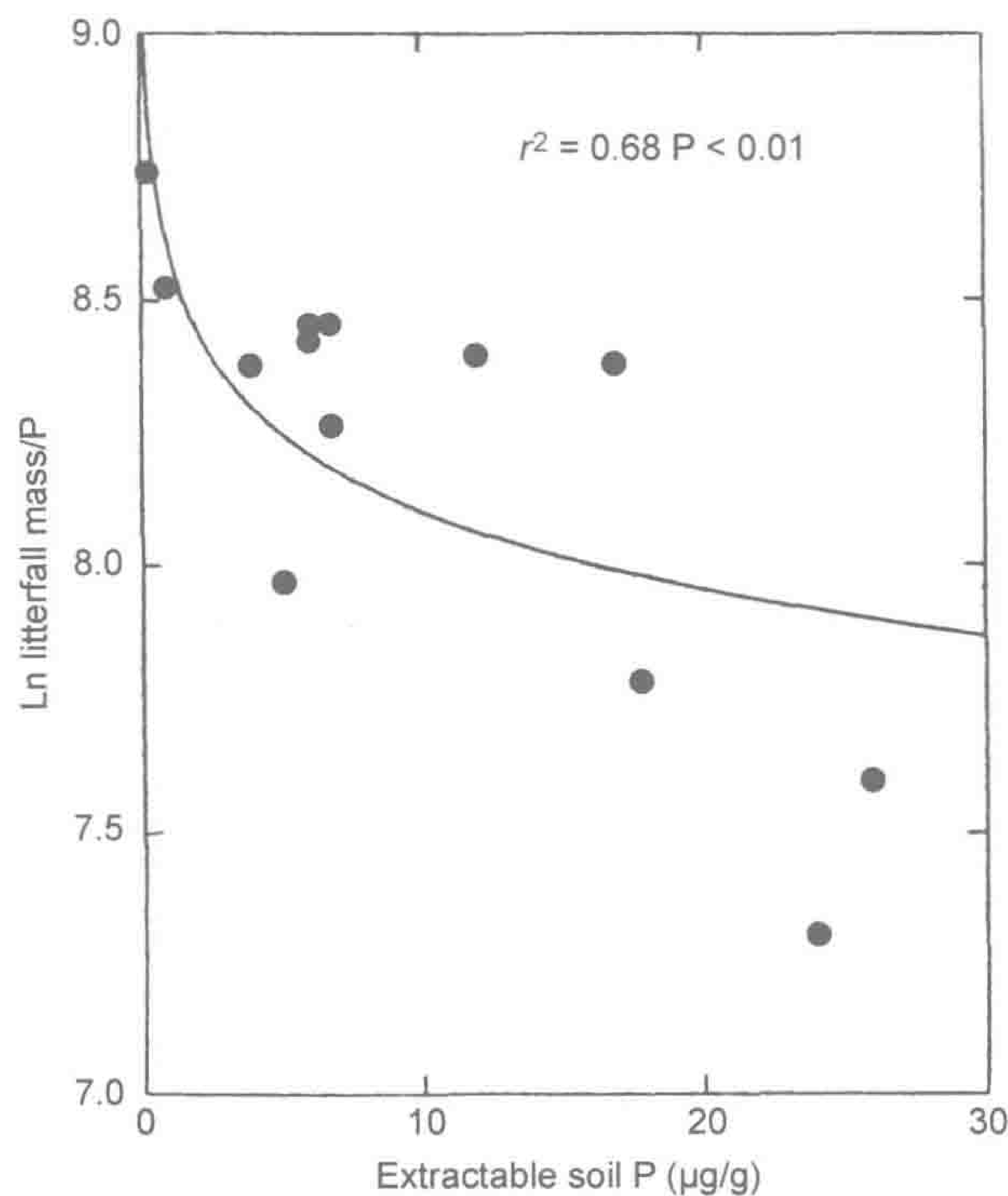


图 6.8　在 13 个热带腐殖质森林土壤中凋落物生物量与 P 含量的比率。
来源：Silver（1994），Springer 授权使用。
图中文字：Ln litterfall mass P：凋落物磷含量自然对数；Extractable soil P：可提取土壤磷。

6.3.3　系统内循环的养分质量平衡

陆地植被的养分年度循环（即系统内循环，图 6.7）可由质量平衡模型模拟。植物养分需求量等于其生长期新生组织的最高养分含量（见表 6.1）。植物的养分吸收量虽然无法直接测定，但其吸收量等于多年生组织（如原木）的年储存量加上凋落物和降水淋失的损失，可用如下方程表示：

$$养分吸收量=养分储存量+回归土壤养分量 \tag{6.2}$$

养分吸收量小于植物养分年需求量是由于叶凋落前再吸收回用了部分养分，即

$$养分年需求量=养分吸收量+再吸收回用养分量 \tag{6.3}$$

养分需求量是指系统达到质量平衡时的养分通量，不是植物生长的生物需求量。这一方程可用植物非必需元素（如钠）来验证。根据这一质量平衡方法，在美国田纳西州一块 11 年龄林地中，植被的钙和镁净累积量与土壤可交换态钙和镁的减少直接相关（Johnson et al. 1998）。同样，在一块抛荒农田生长的逾百年林地，Hooker 和 Compton（2003）发现植被所累积的氮大部分由土壤氮库提供，而不是来自新输入的氮。质量平衡研究也表明，作为岩石风化指标的可溶态硅在陆地植被系统被滞留和再循环利用（Markewitz and Richter 1998，Conley 2002，Derry et al. 2005，Cornelis et al. 2010）。

应用质量平衡法分析了美国加利福尼亚州一片灌木林地地上部内部养分储存和年养分转化（表 6.4）。这些数据汇总了系统内养分循环的多个方面。值得注意的是，71%的年氮需要量被分配到叶组织中，进入枝干的比例要小得多。虽然枝干养分含量比叶组

织低，但经 22 年生长的积累，在短生长周期组织中储存的总养分量相较于枝干养分储存量要小。在这一生态系统中，大多数养分在枝干的储存量每年增加 5%左右。

表 6.4　美国加利福尼亚州圣特巴巴拉 22 龄大果美洲茶（*Ceanothus megacarpus*）灌木丛林养分循环

	生物量	N	P	K	Ca	Mg
大气输入（$g·m^{-2}·yr^{-1}$）						
沉降作用		0.15		0.06	0.19	0.10
固氮作用		0.11				
总输入		0.26		0.06	0.19	0.10
各组织库（$g·m^{-2}$）						
叶	553	8.20	0.38	2.07	4.50	0.98
原木	5929	32.60	2.43	13.93	28.99	3.20
再生组织	81	0.92	0.08	0.47	0.32	0.06
总活组织	6563	41.72	2.89	16.47	33.81	4.24
枯木	1142	6.28	0.46	2.68	5.58	0.61
地表凋落物	2027	20.50	0.60	4.70	26.10	6.70
年通量（$g·m^{-2}·yr^{-1}$）						
生长需求						
树叶	553	9.35	0.48	2.81	4.89	1.04
新嫩枝	120	1.18	0.06	0.62	0.71	0.11
原木增生	302	1.66	0.12	0.71	1.47	0.16
繁殖组织	81	0.92	0.08	0.47	0.32	0.07
总产量	1056	13.11	0.74	4.61	7.39	1.38
落叶前再吸收回用量		4.15	0.29	0	0	0
回归土壤量						
凋落物	727	6.65	0.32	2.10	8.01	1.41
枯枝	74	0.22	0.01	0.15	0.44	0.02
透冠降水		0.19	0	0.94	0.31	0.09
树干流		0.24	0	0.87	0.78	0.25
总回归量	801	7.30	0.33	4.06	9.54	1.77
吸收量（增量+回归量）		8.96	0.45	4.77	11.01	1.93
径流损失（$g·m^{-2}·yr^{-1}$）		0.03	0.01	0.06	0.09	0.06
转换量与通量对比						
叶生长需求量/总需求量（%）		71.3	64.9	61.0	66.2	75.4
叶凋落/总回归量（%）		91.1	97.0	51.7	84.0	79.7
吸收量/总活组织生物量（%）		21.4	15.6	29.0	32.6	45.5
回归量/吸收量（%）		81.4	73.3	85.1	86.6	91.7
再吸收回收量/需求量（%）		31.7	39.0	0	0	0
地表凋落物/凋落物量（yr）	2.8	3.1	1.9	1.2	3.3	4.8

来源：修改自 Gray（1983）and Schlesinger et al.（1982b）

在这一群落中，树干流养分通量呈不寻常的大，但总年淋失返还量较小（除钾以外）。尽管氮和磷在落叶前被实质性地再吸收回用，落叶仍是这些元素从地上植被回到土壤的主要途径。在叶凋落前，钙被主动输出到叶组织（即养分需求量＜养分吸收量）。在这一灌木林中，植被年吸收 16%~46%的总储存量，但其中 73%~92%的年吸收量回归到土壤中。如多数研究一样，如能更好地估算地下部分转移量，部分估算值应作校正。

植被养分循环的演变一般随不同定植年龄的净初级生产力分配变化而变化。受干扰林地再生期间，叶面积快速增加，基于叶面积的养分转移（即凋落和淋失）也迅速重建

（Marks and Bormann 1972，Boring et al. 1981，Davidson et al. 2007）。Gholz 等（1985）发现美国佛罗里达松林生长过程中经内循环（即落叶组织养分再吸收回用）的年养分需求量部分随时间增长。养分累积在幼林期最大，而当地上部分生物量达到稳定后累积放缓（Gholz et al. 1985，Pearson et al. 1987，Reiners 1992）。随着植被生物量和养分累积增加，植被养分周转比例下降。成熟林叶生物量不到总生物量的 5%，仅含植被总养分库 5%~20%的养分（Warning and Schlesinger 1985）。

Vitousek 等（1998）汇总了不同类型成熟林生物量（即碳）及其大量养分含量（表 6.5）。不同养分比例的变化范围非常小，也就是说全球植被元素储存模式与生物量类似，即热带＞温带＞寒带林地（表 5.3）。需要指出的是，这些比值是基于总生物量计算的，叶养分含量要更高，叶组织碳氮比（C/N）和碳磷比（C/P）会相应较低。因此，随着植被发育，逐渐以低养分含量的结构组织为主时，以植物总生物量为基础的养分比值增加（Vitousek et al. 1998，Reiners 1992）。

表 6.5　成熟林生物量及其元素累积量

森林群落	林地数量	总生物量（$t\cdot hm^{-2}$）	不同部位生物量的比例				质量比		
			树叶	树枝	树干	根部	C/N	C/P	N/P
北部/亚高山针叶林	12	233	4.5	10.2	62.8	22.6	143	1246	8.71
温带枯萎阔叶林	13	286	1.1	16.2	63.1	19.5	165	1384	8.40
大型温带针叶林	5	624	2.5	10.2	66.4	20.8	158	1345	8.53
温带常绿阔叶林	15	315	2.7	14.7	66.2	16.5	159	1383	8.73
热带/亚热带森林	13	494	1.9	21.8	59.8	16.4	161	1394	8.65
热带/亚热带林地和草原	13	107	3.6	19.1	60.4	16.9	147	1290	8.80

来源：Vitousek et al.（1988），Springer 出版社授权使用。

6.3.4　养分利用率

植被内系统循环的质量平衡使得我们可以计算植被系统养分利用率——单位养分吸收量的净初级生产力（Pastor and Bridgham 1999）。养分利用率受不同因素影响，包括单位叶养分光合作用速率（第 5 章）、单位根生长养分吸收速率（图 6.2）、叶养分淋失和再吸收利用。因此，当这些因素发生变化时，美国佛罗里达中部针叶林生长期的单位土壤氮或者磷吸收量的净初级生产力分别增加 5 倍和 10 倍（Gholz et al. 1985）。

在温带森林中，针叶林年养分循环量要比落叶林低得多，主要是由于针叶林较低的叶养分浓度和叶周转率（Cole and Rapp 1981，Aerts 1996）。一些针叶林树种针叶可存活 8~10 年。此外，针叶林的叶养分淋失较低（Parker 1983），而其单位叶氮含量光合作用速率较高（Reich 1995）。这些因素使得针叶林养分利用率要高于落叶林（表 6.6）。针叶树种的高养分利用率解释了针叶林在土壤养分贫瘠地区和低养分周转率寒带地区存在的原因。落叶松（*Larix* sp.）是在寒带仅有的落叶树种之一，其叶养分再吸收回用率非常高（Carlyle and Malcolm 1986）。

表 6.6 单位养分吸收量初级生产力（$kg\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$），落叶林和针叶林养分利用效率评价指标

森林类型	单位养分吸收量初级生产力				
	N	P	K	Ca	Mg
落叶林	143	1859	216	130	915
针叶林	194	1519	354	217	1559

来源：Cole and Rapp（1981）

多数针叶树种具有高养分利用率，使得其在不同气候带的土壤养分贫瘠地区与常绿阔叶林混生（Monk 1966，Beadle 1966，Goldberg 1982，1985，DeLucia and Schlesinger 1995）。Escudero 等（1992）认为叶生命周期是决定西班牙中部乔木和灌木养分吸收率高低的最重要因素（与 Reich et al. 1992 比较），这是因为落叶和常绿树种在叶凋亡期养分再吸收回用率大体差不多（del Arco 1991，Aert 1996，Eckstein et al. 1999）。

对植被生物地球化学循环来说，叶和细根在总生物量养分含量中比例较低，但它们的生长、凋亡和再生则决定了植被内部养分年循环。针叶林和落叶林净初级生产力与土壤氮有效性呈正相关（Zak et al. 1989，Reich et al. 1997），但养分利用率差异使得这一相关性弱化，因此，光照和水分是全球净初级生产力的决定性因素（图 5.13 和图 5.14）。养分再吸收回用使凋落物养分含量较低，导致其降解速率降低（Scott and Binkley 1997，Lovett et al. 2004）。植被内部养分循环存在一定程度的正反馈调控作用，因此增加的养分利用率可能影响未来植物吸收土壤养分的有效性（Shaver and Melillo 1984）。

由于植物吸收土壤养分和植被内部养分循环机制的存在，陆地植被显著地影响土壤养分分布。部分养分被植物从深层土壤剖面中主动吸收，随枯枝落叶凋落在土壤表层中（Marsh et al. 2000，Lawrence and Schlesinger 2001，Jobbagy and Jackson 2004）。这一过程对那些在植物群落内高度循环的养分来说非常重要，而其他养分则在土壤剖面中相对均匀分布。对全球 10 000 个土壤剖面的归纳分析表明，养分在土壤剖面中随深度（表层到底层）分布的次序为：

$$P > K > Ca > Mg > Na = Cl = SO_4 \tag{6.4}$$

在非常潮湿地区，土壤剖面养分的植物提升作用受降水影响，养分淋失作用要大于植物提升作用（Porder and Charwick 2009）。在沙漠和其他地区植被群落呈斑块状分布，植物养分在冠下土壤中高度富集，而非必需或者不受限制养分则在植物之间空地累积（Schlesinger et al. 1996，Gallardo and Parama 2007）。即使森林中一棵树也能改变冠下土壤化学性质（Boettcher and Kalisz 1990，Rodriguez et al. 2011）。

6.4 土壤生物地球化学循环

除了来自大气沉降和岩石风化新输入的养分，以及植物减少养分损失的适应机制外，陆生植物的养分年需求主要来自于土壤中凋亡物质的降解作用（表 6.1）。凋亡有机物的降解作用将养分元素输送回土壤供植物吸收，并完成了系统内的养分循环。

6.4.1 土壤微生物生物量和降解过程

降解作用（decomposition）是一个通用术语，指的是有机物降解过程。矿化作用

(mineralization)则是其专用术语[①]，指的是有机质分解释放 CO_2 和无机形态养分（如 NH_4^+态氮、PO_4^{3-}态磷）的过程。

一系列土壤动物（如蚯蚓）能破碎和混合新鲜的凋落物（Swift et al. 1979，Wolfe 2001）；然而，主要的生物地球化学转化则是由土壤真菌和细菌完成的。大多数矿化作用反应是由土壤微生物和菌根释放的胞外降解酶催化的（Burns 1982，Linkins et al. 1990，Sinsabaugh et al. 1993，2002，2008）。释放的系列胞外酶（如纤维素酶和蛋白酶）随新鲜可降解有机物量的增加而增加。

通常土壤微生物（细菌+真菌）生物量组成了<3%的土壤有机质（Wardle 1992，Zak et al. 1994）。高微生物生物量常发现于森林土壤中，而沙漠土壤则较低（Insam 1990，Gallardo and Schlesinger 1992）。排水良好的旱地土壤一般真菌生物量高于细菌生物量（Anderson and Domsch 1980）。Ress 和 Seagle（1994）在非洲赛伦盖蒂草原（African Serengeti）发现的土壤微生物生物量与土壤呼吸作用直接相关，微生物生物量也常被作为微生物活性指标（Andersson et al. 2004a，Booth et al. 2005）。

微生物生物量测定的几种方法中常用的是氯仿熏蒸法（Jenkinson and Powlson 1976，Martens 1995，Joergensen et al. 2011），即取一定量土样，分别测定土样经氯仿熏蒸前后可溶态氮总量（NH_4^+、NO_3^-、溶解有机氮）。氯仿熏蒸土样中较高的氮含量被认为是氯仿熏杀的微生物水解而来的（Brookes et al. 1985，Joergensen 1996）。于是，微生物生物量根据微生物细胞氮标准含量和校正系数（K_n）计算获得，其中校正系数代表了一部分在熏蒸后未被立即释放的微生物氮（Voroney and Paul 1984，Shen et al. 1984，Joergensen and Mueller 1996）。这一方法已被在不同环境下大量观测到的相对恒定土壤微生物生物量 C/N 比值和 C/P 比值所验证（图 6.9）。微生物生物量也可以根据添加葡萄糖引起的呼吸强度变化（即底物诱导呼吸法，Anderson and Domsch 1978，Lin and Brookes 1999）和萃取土壤样品中的磷酸酯脂肪酸（PLFA）来定量（Leckie et al. 2004，Bailey et al. 2002）。

土壤微生物含有相对于它们降解的有机质更高的养分含量（Diaz-Ravina et al. 1993，Cleveland and Liptzin 2007）。印度中部热带土壤微生物生物量含有约 2.5%~5.6%的有机碳和高达 19.2%的有机磷（Srivastava and Singh 1988）。植物源有机物降解时，土壤微生物呼吸作用将有机碳转化为 CO_2，而氮和磷一开始则保留在微生物生物量中。当使用有机物降解袋研究新鲜凋落物降解过程时（第 5 章），C/N 比值和 C/P 比值随降解过程下降，残留的有机物随着微生物增殖和生长，逐渐转变为微生物生物量（表 6.7，Sinsabaugh et al. 1993，Manzoni et al. 2010，Fahey et al. 2011）。

土壤微生物体内积累的氮、磷和其他养分被称为生物固定作用（immobilization）。氮和磷的生物固定作用最明显，这是因为两元素也是微生物生长的限制因子；而镁和钾的生物固定作用不明显，这是由于两元素赋存量很大（Jorgensen et al. 1980，Staaf and Berg 1982）。在生物固定过程中，土壤微生物不但固定其底物降解释放的养分，也固定土壤溶液中的养分，即净生物固定作用（图 6.10，Drury et al. 1991）。微生物对 NH_4^+吸收非常快速，扣留了可被植物吸收或硝化细菌利用的 NH_4^+（Jackson et al. 1989，Schimel

① 这里用的矿化作用与地质学中常用的意义不同，地质学中指的是引起具有经济价值矿藏中金属沉积成矿的各种地质过程（比如来自热液的沉降等）。

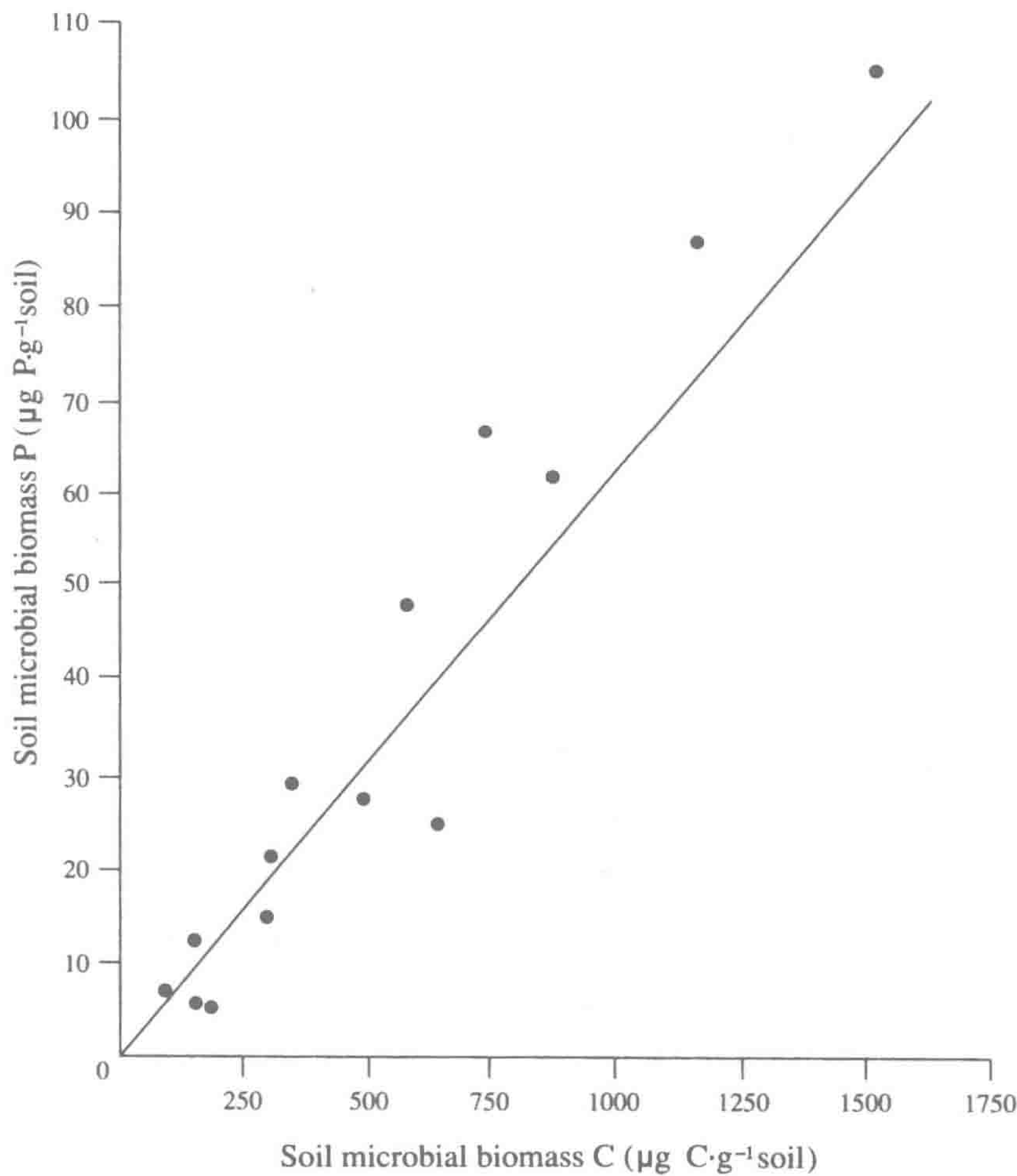


图 6.9　14 个土壤中微生物生物量磷和碳含量关系。

来源：Brookes et al.（1984）

图中文字：Soil microbial biomass P：土壤微生物生物量磷；Soil microbial biomass C：土壤微生物生物量碳。

表 6.7　欧洲赤松（*Pinus sylvestris*）松针凋落物连续降解过程中不同养分元素与碳的比值

	C/N	C/P	C/K	C/S	C/Ca	C/Mg	C/Mn
松针凋落物							
起始	134	2630	705	1210	79	1350	330
培养后							
1 年	85	1330	735	864	101	1870	576
2 年	66	912	867	ND	107	2360	800
3 年	53	948	1970	ND	132	1710	1110
4 年	46	869	1360	496	104	704	988
5 年	41	656	591	497	231	1600	1120
真菌生物量							
欧洲赤松林地	12	64	41	ND	ND	ND	ND

注：C/N 和 C/P 比随培养时间下降，表明当碳损失时氮磷保留了；而 C/Ca 比值和 C/K 比值增加，表明钙和钾的损失要快于碳。

来源：Staaf and Berg（1982），NRC Research Press 授权使用。

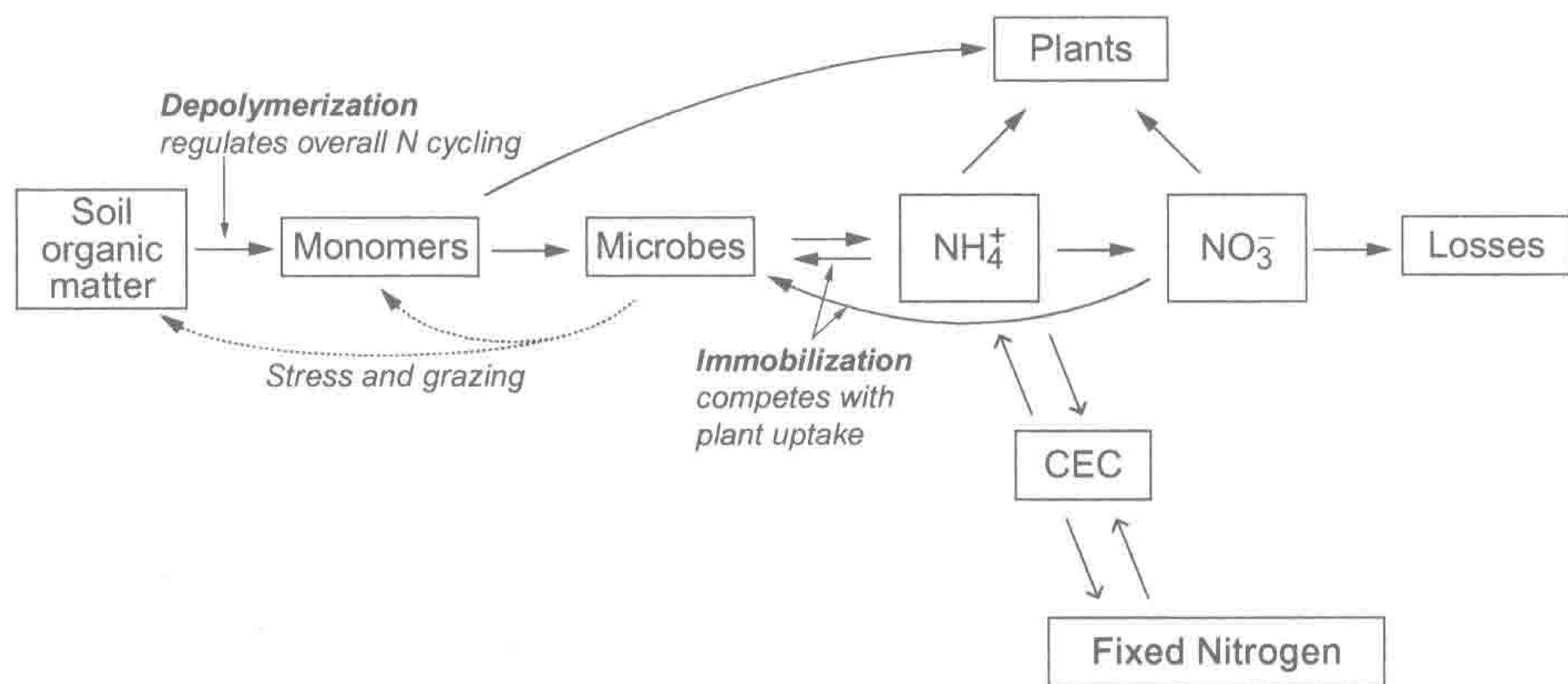


图 6.10 土壤氮循环概念模型。

来源：修改自 Schimel and Bennett（2004），也可见 Drury et al.（1991）。

图中文字：Soil organic matter：土壤有机质，Monoers：土壤有机质单体，Microbes：微生物，Losses：损失，Depolymerization regulates overall N cycling：解聚作用调控氮总循环，Stress and grazing：胁迫和放牧，Immobilization competes with plant uptake：生物固定作用与植物吸收竞争，CEC：阳离子交换量，Fixed Nitrogen：固定的氮，Plants：植物。

and Firestone 1989)。在奥地利维也纳一片山毛榉（beech）林地中，冬季土壤微生物的吸收量超过矿化量（Kaiser et al. 2011）。在微生物净积累的情况下，底物总养分含量在降解过程的初始阶段呈上升趋势（比如 Aber and Melillo 1980，Berg 1988）。

高 C/N 比值新鲜凋落物的土壤矿化作用速率较慢（Turner and Olson 1976，Gallardo and Merino 1998）。倒木一般含氮量较低，其腐烂过程对氮的长期生物固定作用尤为显著（Lambert et al. 1980，Fahey 1983，Schimel and Firestone 1989）。相反，树叶降解非常快。生态学家长期以凋落物 C/N 比值来表征其可能降解速率（Taylor et al. 1989，Enriquez et al. 1993）。凋落物的木质素/氮比值（Melillo et al. 1982）和木质素/磷比值（Wieder et al. 2009）也是不同生态系统有机物降解速率很好的预测指标（图 6.11）。这些相关性使得我们可以应用遥感技术预测区域的降解率（矿化率）(Fan et al. 1998a，Ollinger et al. 2002)。

当微生物增殖变慢时，养分的生物固定作用也很低。因此，在土壤表面新鲜凋落物层养分由生物固定主导，而在森林地表深层氮、磷和硫的矿化作用通常是最强的（Federer 1983）。氮的净矿化过程常在 C/N 比值为 30∶1 左右时启动，但也决定于底物和降解者的同化效率（Manzoni et al. 2010）。初始氮含量丰富的有机物矿化时氮释放非常快，而其生物固定次之（Parton et al. 2007，Manzoni et al. 2008）。

凋落物降解过程中，富里酸（腐殖质组成成分）和其他可溶性有机物携同养分进入深层土壤（Schoenau and Bettany 1987，Qualls and Haines 1991），从而使养分进入了腐殖质养分库中。Sollins 等（1984）发现“轻”组分土壤有机质（新鲜植株残体）具有较高的 C/N 比值，比“重”有机质组分（土壤腐殖质组成）的矿化率低。仅有很少部分的有机物转化为氮含量高（Schulten and Scnitzer 1993）但在土壤剖面中长期稳定的腐殖质（第 5 章）。降解中的植物凋落物能吸附铝和铁（Rustad 1994，Laskowski et al. 1995），这可能是土壤灰化作用下携带铝和铁进入深层土壤剖面的富里酸前体（第 4 章）。

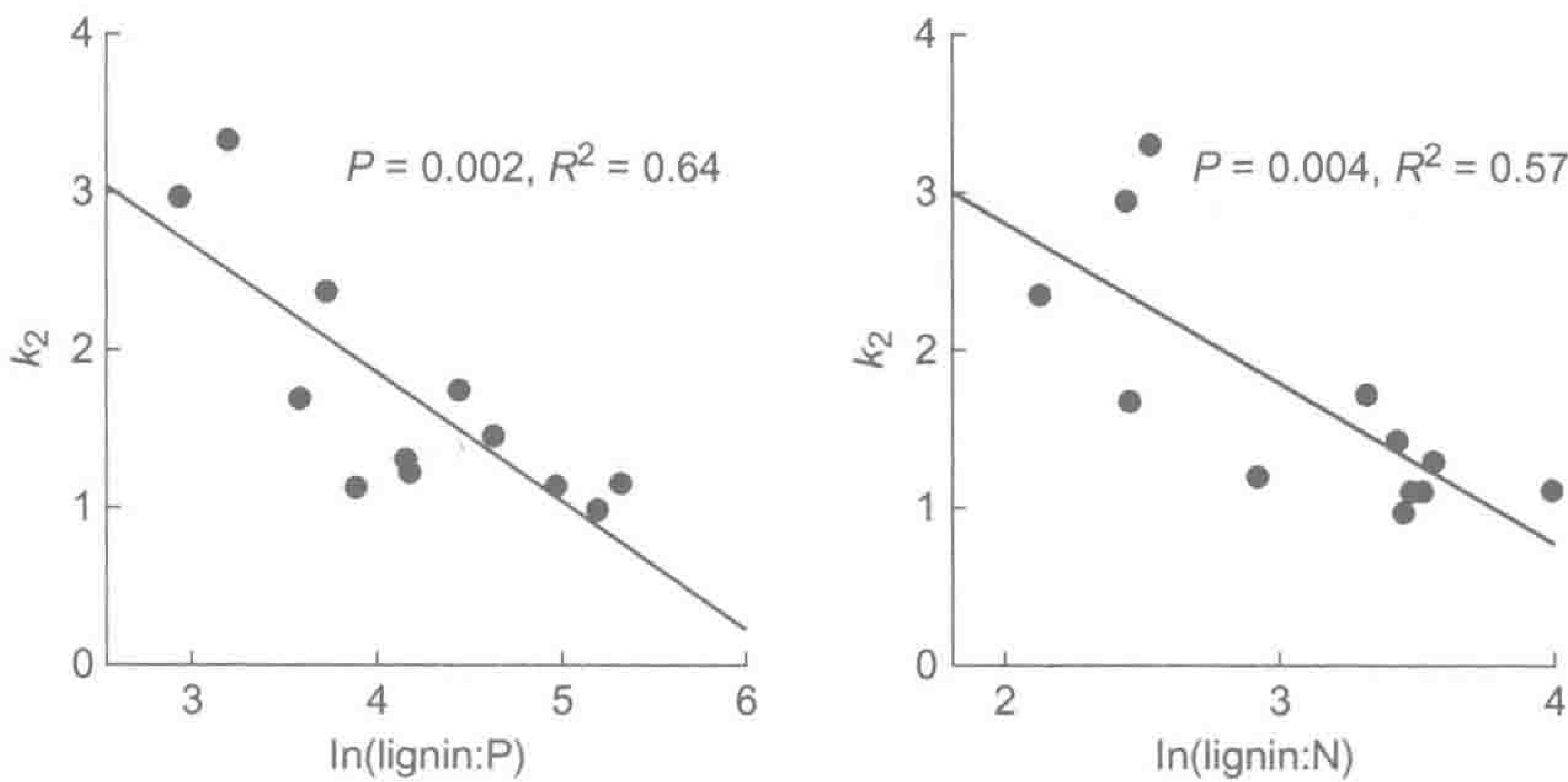


图 6.11　热带潮湿森林新鲜凋落物的木质素/磷比值和木质素/氮比值与降解系数（k_2）的线性回归分析（自然对数转换）。

来源：Wieder et al.（2009），美国生态学学会授权使用。

不同的养分损失途径和养分生物固定作用意味着凋落物降解袋中的质量损失并不直接等同于凋落物自身组成养分的释放（Jorgensen et al. 1980，Rustad 1994）。表 6.8 列出了不同生态系统枯枝落叶层中有机质的平均滞留时间及其养分含量。部分养分（如 K）很容易从凋落物中淋失，使得其矿化速率超过凋落物的质量损失。其他养分（如 N）由于微生物的生物固定作用使其周转非常慢。Pregitzer 等（2010）通过人为添加 $^{15}NO_3$ 测得美国密歇根州枫树林地表层土壤氮的平均滞留时间为 6.5 年。

表 6.8　森林和林地生态系统枯枝落叶表层中有机质和养分平均滞留时间

区域	平均滞留时间（yr）					
	有机质	N	P	K	Ca	Mg
寒带森林	353	230	324	94	149	455
温带森林						
针叶林	17	17.9	15.3	2.2	5.9	12.9
落叶林	4	5.5	5.8	1.3	3.0	3.4
地中海	3.8	4.2	3.6	1.4	5.0	2.8
热带雨林	0.4	2.0	1.6	0.7	1.5	1.1

注：所有数据由森林枯枝落叶层质量与年均凋落物量比计算得到。

来源：寒带和温带数据来自 Cole and Rapp（1981）；热带数据来自 Edwards and Grubb（1982）和 Edwards（1977，1982）；地中海数据来自 Gray and Schlesinger（1981）。

Vogt 等（1986）认为氮的生物固定作用在温带和寒带森林生态系统中最强，而磷的生物固定作用则对热带森林生态系统更为重要。由于土壤微生物受养分限制，毫不奇怪，添加养分可以提高它们的活性（比如 Cleveland and Townsend 2006，Allen and Schlesinger 2004），并引起土壤剖面中有机质的损失（Neff et al. 2002b，Mack et al. 2004）。相矛盾的是，多数添加养分试验都表现出土壤微生物生物量降低的结果。

我们在第 5 章提到，在大多数生态系统中土壤有机质库要远大于植被生物量。同时，腐殖质含有较高的养分，是众多生态系统中生物地球化学元素主要的存储形式。温带森林植被地上部含氮量仅 4%~8%（Cole and Rapp 1981），而热带森林地上部含氮量为

3%~32%（Edwards and Grubb 1982）。腐殖质中 C、N、P、S 比值接近 140∶10∶1.3∶1.3（Stevenson 1986，Schulten and Schnitzer 1993，Cleveland and Liptzin 2007），由此估算可得到全球土壤氮含量约为 95×10^{15}~140×10^{15} g（Post et al. 1985，Batjes 1996），远大于植被氮库（3.8×10^{15} g）①。由于土壤腐殖质性质稳定，腐殖质中巨大的养分库周转非常缓慢。一般来说，土壤微生物每年矿化约 1%~3%的土壤氮（Connell et al. 1995）。

仅仅测定一下可提取的养分（如 NH_4^+和 PO_4^{3-}）无法很好地表征陆地生态系统土壤养分有效性。土壤溶液中这些养分通过植物根系主动吸收、土壤微生物生物固定，以及其他快速有效态养分固定过程被快速移除。在任何时间点，任何土壤可提取养分量仅仅是生长季节通过矿化作用释放养分的一小部分（Davidson et al. 1990）。因此，研究土壤生物地球化学循环应基于养分周转的动态属性分析。

6.4.2 氮循环

氮矿化作用始于参与降解微生物分解有机物，释放氨基酸和其他简单含氮有机分子（Schimel and Bennett 2004，Geisseler et al. 2010，图 6.10）。部分氨基酸直接被植物和土壤微生物所吸收。Marumoto 等（1982）的 ^{15}N 示踪研究表明，土壤矿化释放的氮大部分来自于死亡的微生物。在以细菌和真菌为食的土壤动物存在时，微生物组织氮和磷释放速率得以加强（Cole et al. 1978，Anderson et al. 1983）。有机氮矿化或释放 NH_4^+的过程被称为氨化作用（ammonification）。

接下来，一系列生物和非生物过程能将 NH_4^+从土壤溶液中去除，包括植物吸收、微生物生物固定作用和粘土矿物吸附等（Johnson et al. 2000a）。部分残留下来的 NH_4^+硝化作用被氧化为 NO_3^-，硝化作用由具有固碳作用的化能自养细菌参与，传统分类学将这类细菌命名为亚硝酸单胞菌属（*Nitrosomonas*）和维氏硝化杆菌属（*Nitrobacter*）[Meyer 1994，式（2.17）和式（2.18）]。近期研究认为硝化作用也可由更原始的古细菌——原核生物来完成，但还不清楚土壤中的古细菌是否具有和细菌一样的硝化作用活性（Leininger et al. 2006，Di et al. 2009）。一些研究也表明，NH_4^+也可被异养硝化作用氧化生成 NO_3^-（Schimel et al. 1984，Duggin et al. 1991，Brierley and Wood 2001，Pedersen et al. 1999）。

硝态氮可被植物和微生物吸收，或者随地表水流失出生态系统，或者经反硝化作用生成含氮气体释放。硝化作用反应中间产物 NO_2^-可通过非生物过程与土壤有机质结合（Dail et al. 2001，Fitzhugh et al. 2003，Davidson et al. 2003）。土壤微生物吸收硝态氮（生物固定作用）后，硝酸还原酶将其还原为 NH_4^+后供微生物利用（Davidson et al. 1990，DeLuca and Keeney 1993，Downs et al. 1996），这一过程被称为同化还原作用（assimilatory reduction）。硝态氮也能被异化还原硝酸细菌还原为 NH_4^+，通过这些途径使氮素循环。异化硝酸还原作用（dissimilatory nitrate reduction to ammonium，DNRA）常见于湿热的热带土壤中，其速率超过还原 NO_3^-生产 N_2 的反硝化作用（Silver et al. 2001，Rutting et al. 2008，Templer et al. 2008）。DNRA 潜在地减少了 NO_3^-向溪流的损失。

任何时间点可提取土壤 NH_4^+和 NO_3^-浓度代表了所有这些过程的动态净值。低浓度

---

① 根据全球生物量碳 615×10^{15} g（表 5.3）和植被 C/N 比值 160（表 6.5）计算。

NH_4^+并不意味着矿化作用速率低，也可能是快速硝化作用或植物吸收所致（Rosswall 1982，Davidson et al. 1990）。已有一系列方法可用于土壤氮转化过程的研究（Binkely and Hart 1989）。很多学者采用“埋袋法”来研究净矿化作用。一份土壤样品被分为两部分，一部分立即浸提（一般用 KCl）测定提取液 NH_4^+和 NO_3^-含量，另一部分土壤装入透气不透水的聚乙烯袋中在野外原位培养。经短期（通常为 30 天）培养，取回培养土壤测定各形态氮含量。培养土壤中有效氮的增量代表了无植物吸收的净矿化率（即矿化作用超过微生物固定）。一年定期反复培养测定可估算其年净矿化率，可与植物吸收和循环相关联（Pastor et al. 1984）。

氮转化也可用采样管（Raison et al. 1987）或环切小区（Vitousek et al. 1982）等方法进行野外原位测定。环切小区的方法是在一小区（一般为 1 m^2）四周进行环切，并在环切沟内插入塑料膜阻止植物根系入侵。小区内所有植物根系被切断，除此以外小区没有其他干扰。定期测定 NH_4^+和 NO_3^-含量来计算无植物吸收下的矿化作用和硝化作用速率。小区环切减少了因植物吸收引起的水分损失，在这样人为提高土壤含水量的条件下测定微生物活性，可能潜在增强了氮淋失和反硝化作用，即提高了生态系统氮损失。

另一较为昂贵的方法是使用 $^{15}NH_4^+$标记土壤初始有效 NH_4^+库（Van Cleve and White 1980，Davidson et al. 1991a，Di et al. 2000）。一定时间后重新测定土壤中 $^{15}NH_4^+$和 $^{14}NH_4^+$比例。$^{15}NH_4^+$比例降低部分是由于微生物矿化有机质释放 NH_4^+所致。这一方法使得野外条件下总矿化作用得以测定。Davidson 等（1992）应用这一方法测得针叶林地氮净矿化率只有 14%，其余氮被微生物固定。该方法被称为“氮库同位素稀释法”，也被用于氨基酸（Wanek et al. 2010）和 NO_3^-（Stark and Hart 1997）转化。例如，用 $^{15}NO_3^-$标记土壤氮库，总硝化作用可根据 $^{15}NO_3^-$浓度的稀释得以测定。净硝化作用也可以通过添加硝化抑制剂抑制硝化作用后测定 NH_4^+和 NO_3^-浓度变化来计算，硝化抑制剂包括 2-氯-6-三氯甲基吡啶（nitrapyrin，Bundy and Bremner 1973）、乙炔（Berg et al. 1982）或者氯酸盐（Belser and Mays 1980）。

矿化作用和硝化作用已在不同的生态系统中得以研究（Vitousek and Melillo 1979，Robertson 1982a，Vitousek and Matson 1988，Davidson et al. 1992）。不同生态系统的典型净矿化作用速率分别为林地 20~120kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$（Pastor et al. 1984，Fan et al. 1998b，Perakis and Sinkhorn 2011）、草地 40~90 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$（Hatch et al. 1990）、沙漠 10~30 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$（Schlesinger et al. 2006）。一般来说，净矿化作用速率与土壤有机氮总量直接相关（Marion and Black 1988，McCarty et al. 1995，Accoe et al. 2004，Perakis and Sinkhorn 2011），但也与碳有效性密切相关（Booth et al. 2005）。凋落物 C/N 比值高的植被，一般土壤矿化作用速率较低（Gosz 1981，Vitousek et al. 1982）。当野外小区施加糖时，净矿化作用和硝化作用速率较低，这是因为土壤微生物对 NH_4^+的固定作用增强所致（DeLuca and Keeney 1993，Zagal and Persson 1994）。在道格拉斯冷杉林（Douglas fir）施加糖后，叶含氮量降低，使落叶前的养分再吸收得以增加（Turner and Olson 1976），这表明土壤微生物过程与植被养分利用率直接相关。

微生物能适应各种不同野外环境，但在低 pH、低 O_2、低土壤含水量、高凋落物 C/N 比值环境中，硝化作用速率一般较低（Wetselaar 1968，Rosswall 1982，Robertson 1982b，Bramley and White 1990，Booth et al. 2005）。与矿化作用相比，硝化作用对土壤含水量

更敏感，因此在季节性干旱沙漠土壤中 NH_4^+累积（Hartley and Schlesinger 2000）。然而，一旦 NH_4^+累积，硝化作用速率通常会提高（Robertson and Vitousek 1981，Vitousek and Matson 1988）。

大量硝化作用调控研究是针对不同的干扰，包括林地收获或林火（Vitousek and Milillo 1979，Vitousek et al. 1982）。当植被被采伐后，土壤温度和含水量一般会升高，加速了氨化作用，使 NH_4^+有效性增加。接着，硝化作用可能在再生植被吸收和微生物固定作用之前快速反应，导致 NO_3^-淋失进入地表水。然而，不是所有的受干扰系统都会有大量的 NO_3^-损失。在美国东南部松林使用 ^{15}N 示踪采伐活动的试验发现，采伐碎屑中微生物固定了 83%的植物吸收 ^{15}N 量（Vitousek and Matson 1984）。微生物对硝态氮的固定作用贡献了针叶林地氮周转量的一大部分（Stark and Hart 1997），并且微生物固定作用也延缓了高秆草草地过火后硝态氮损失（Seastedt and Hayes 1988）。

总的来说，高氮有效性的林地受干扰后，其硝化作用和 NO_3^-地表水损失最为强烈（Krause 1982，Vitousek et al. 1982）。在植被恢复初期，硝化作用速率显著下降，而中年林地和老年林地间硝化作用仅有微小差异（Robertson and Vitousek 1981，Christensen and MacAller 1985，Davidson et al. 1992）。有证据表明一些植被种类释放萜类（terpenoid）和单宁（tannin）可抑制硝化作用（Olsen and Reiners 1983，White 1988，Subbarao et al. 2009）。

因干扰提高的硝化作用可进一步影响生态系统功能的其他过程。硝化作用提高酸度[式（2.17）]，因此，NO_3^-经地表水损失也会伴随因 H^+交换作用引起的阳离子损失增加（Likens et al. 1970b）。美国新罕布什尔州哈巴德溪林地采伐后，几乎所有生物地球化学元素的地表水损失都增加了。硫则是非常有意思的例外（图 6.12）。Nodvin 等（1988）的研究表明，林地采伐后地表水 SO_4^{2-}的减少是由于硝化作用提高酸度所致，增加了土壤阴离子吸附量（第 4 章，Mitchell et al. 1989）。这是陆地生态系统氮和硫生物地球化学循环关联的一个很好的例子。

由于土壤氮各转化过程都喜 ^{14}N 高于喜 ^{15}N（Hogberg 1997），使得未分解残留物中 ^{15}N 丰度增加（Nadelhoffer and Fry 1988），并随土壤剖面深度增加而增加（Koba et al. 1998，Hobbie and Ouimette 2009，Piccolo et al. 1996，Kramer et al. 2003）、随生态系统发育时间推移而增加（Brenner et al. 2001，Billings and Richter 2006）。相反，地表径流硝态氮则贫化 ^{15}N 丰度（Spoelstra et al. 2007）。几乎所有土壤 $\delta^{15}N$（丰度）>0，最大值一般出现在氮循环快速（Templer et al. 2007）和 NO_3^-经径流淋失与含氮气损失量大的生物系统中（Amundson et al. 2003，Pardo et al. 2002）。由于植物依赖于吸收矿化氮，因此植物 $\delta^{15}N$ 值通常低于土壤有机质的，^{15}N 丰度，但随着土壤氮循环进程，^{15}N 丰度逐渐增加使得植物 $\delta^{15}N$ 值也增大（Garten and Van Miegroet 1994，Templer et al. 2007）。

6.4.3 土壤含氮气体释放

在土壤氮转化过程中，一系列含氮气体（包括 NH_3、NO、N_2O、N_2 等）作为微生物活动的产物或副产物释放（图 6.13）。部分气体从生态系统逸出导致区域土壤肥力损失。更为重要的是，陆地生态系统是大气含氮气体的重要来源（第 3 章和第 12 章）。

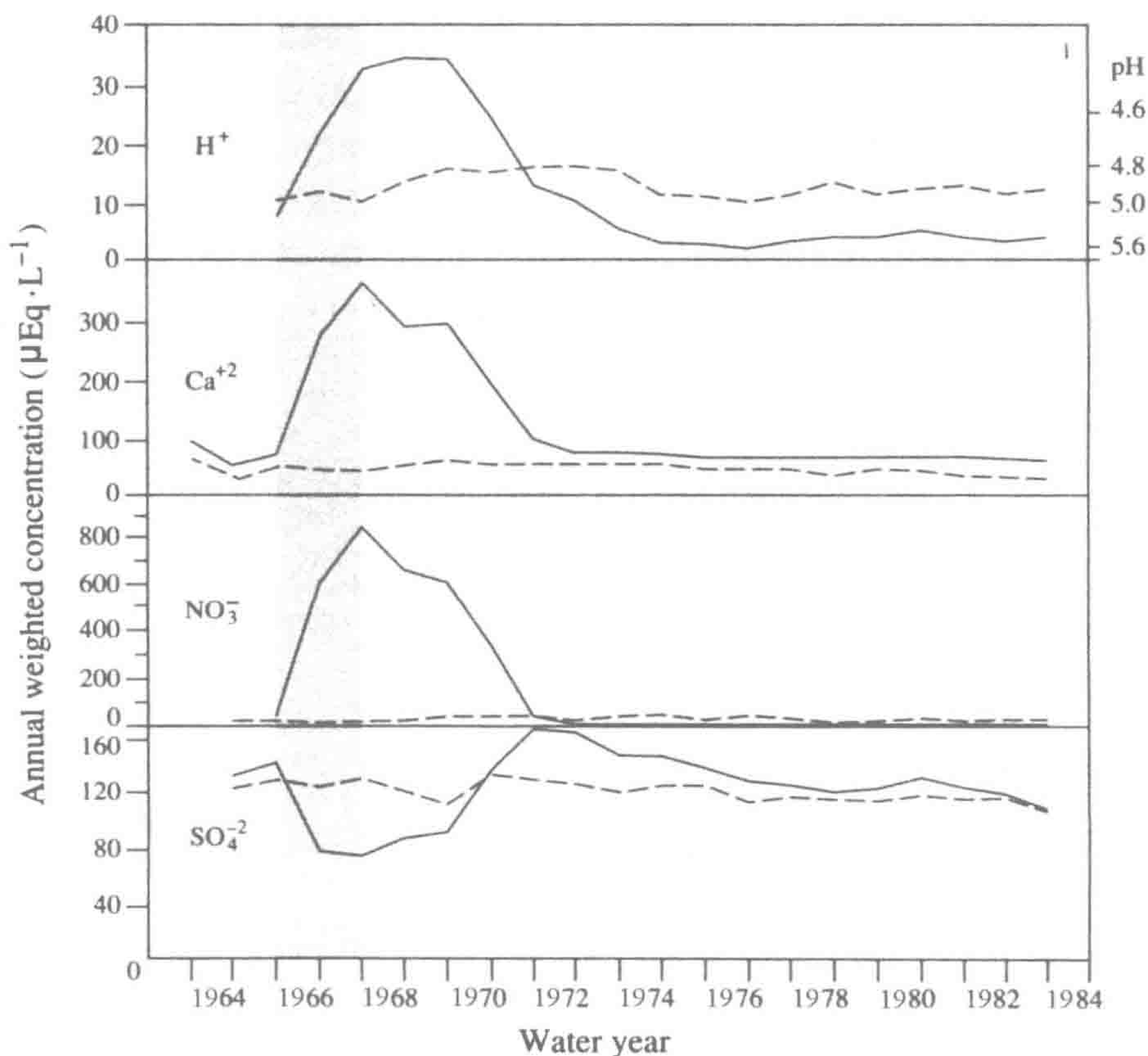


图 6.12　哈巴德溪试验林地（1964~1984）溪水中 H^+、Ca^{2+}、NO_3^-、SO_4^{2-}浓度。实线表示溪水来自在 1965~1967 年间受干扰的流域（如阴影所示），而来自未受干扰流域的溪水以虚线表示。在干扰期间 Ca^{2+}和 NO_3^-损失急剧提高，然后随着植被再生逐渐回到正常水平。SO_4^{2-}在干扰期间和之后表现出较强的滞留能力，这可能是土壤酸度升高和阴离子吸附所致。

来源：修改自 Nodvin et al.（1988）

图中文字：Water year：年份；Annual weighted concentration：年加权浓度。

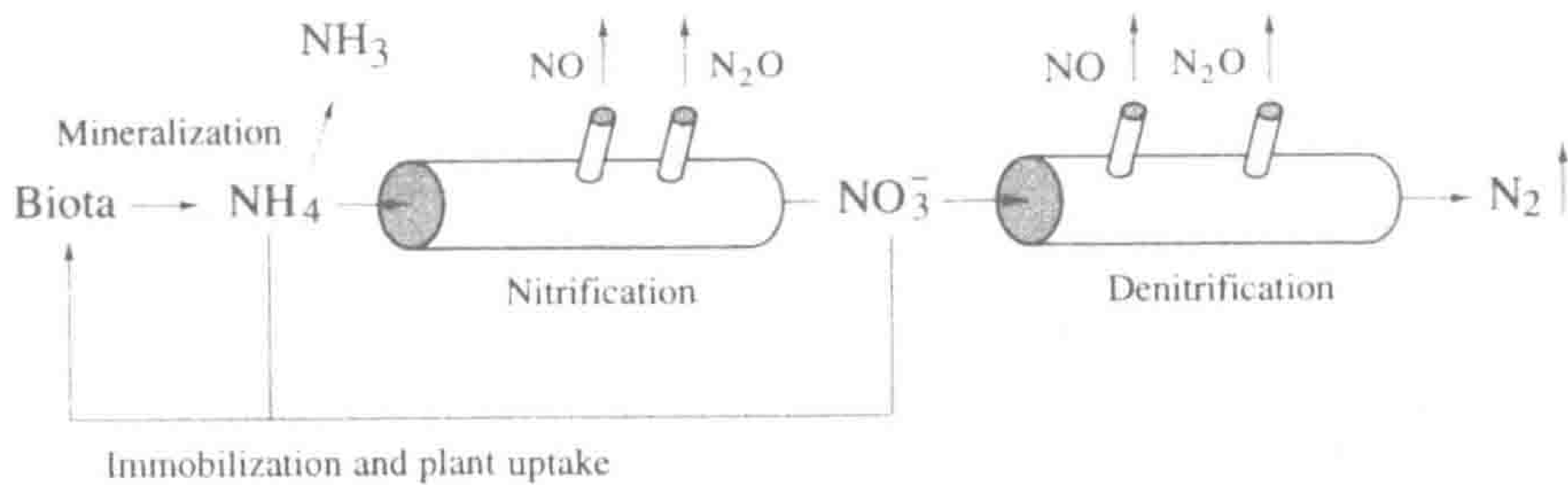


图 6.13　土壤硝化作用和反硝化作用过程中产生含氮气体的微生物过程。

来源：修改自 Firestone and Davidson（1989）

图中文字：Mineralization：矿化作用（过程）；Nitrification：硝化作用（过程）；Denitrification：反硝化作用（过程）；Immobilization and plant uptake：生物固定作用和植物吸收；Biota：生物体。

土壤中铵离子可被转化为氨气挥发损失进入大气。反应为：



$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O \tag{6.5}$$

由于 $CaCO_3$ 积累使土壤呈碱性，这一反应在干土或沙漠土壤中常见。较小的阳离子

交换量和弱硝化作用也加剧了 NH_3 的产生及损失（Nelson 1982，Freney et al. 1983）。在全球一系列自然林地和草地土壤中 NH_3 损失较少（Schlesinger and Hartley 1992，图 6.14）。在施肥土壤及分解野生动物和家畜排泄尿素时，NH_3 损失最大（Terman 1979）。在土壤氨挥发损失过程中同位素分馏现象也有发生，土壤中 ^{15}N 丰度增加（Mizutani et al. 1986，Mizutani and Wada 1988）。

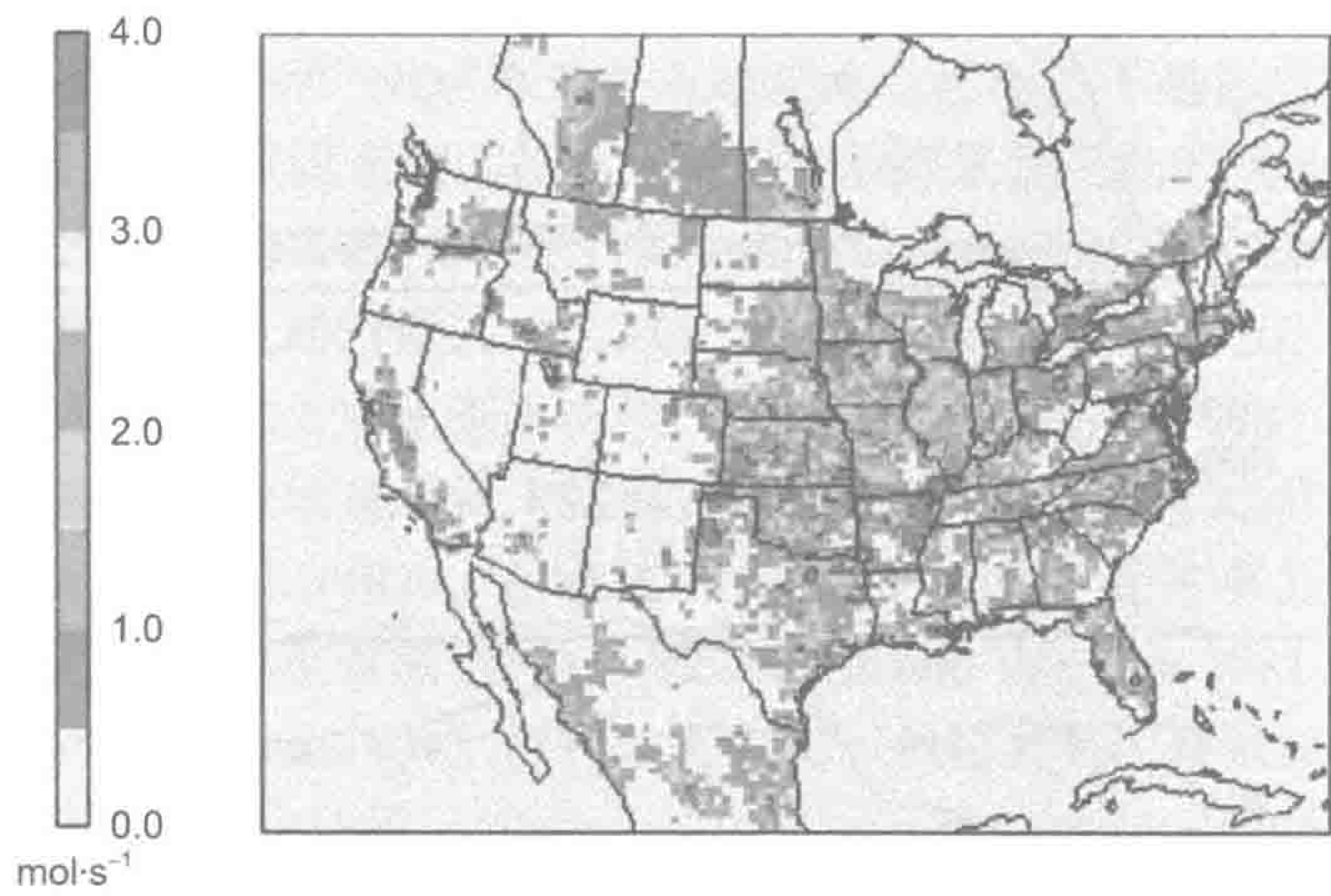


图 6.14 美国土壤氨挥发分布图。相对较高的氨挥发来自各农业区，较低的氨挥发来自未受干扰的自然生态系统。单位为 NH_3 $mol·m^{-2}·s^{-1}$。
来源：Gilliland et al.（2006）

在叶衰老过程中，植被也是 NH_3 挥发来源（Whitehead et al. 1988，Heckathorn and DeLucia 1995），但土壤挥发的部分氨也可被植物吸收，所以，大多数陆地生态系统的净大气氨挥发是很低的（Langford and Fehsenfeld 1992，Sutton et al. 1993，Pryor et al. 2001）。在不施肥或家畜干扰的土壤中，典型氨挥发量小于 1 $kg·hm^{-2}·yr^{-1}$。自然土壤的全球氨通量约为 2.4×10^{12} g $N·yr^{-1}$（第 12 章）。由于 NH_3 是大气净碱度的唯一来源，这一通量对大气具有非常重要的意义，能降低降雨的酸度［式（3.5）和式（3.40）］。畜禽养殖棚和动物饲养场挥发大量的 NH_3，可导致相邻下风向地区大气 NH_4^+ 沉降（Draaijers et al. 1989，Aneja et al. 2003，Theobald et al. 2006）。与常识相悖的是，大量 NH_4^+ 输入引起土壤酸化；这是因为进入土壤的 NH_4^+ 被硝化，硝态氮被植物吸收从而酸化土壤（van Breemen et al. 1982，Verstraten et al. 1990）。

氧化氮（NO）和氧化亚氮（N_2O）都是微生物硝化作用反应的副产物，通常以 NO 为主（Williams et al. 1992）[①]。尤其是化能自养细菌氧化 NO_2^- 生成 NO_3^- 的过程就伴随 NO 释放［式（2.18），Ventera and Rolston 2000］。一般来说，每年约有 1%~3%经硝化作用过程的氮以 NO 挥发（Baumgärtner and Conrad 1992，Hutchinson et al. 1993），每年从土壤释放进入大气的全球净 NO 通量估计为 12×10^{12} $g·yr^{-1}$（Ganzeveld et al. 2002）。Davidson 等（1998）认为美国东南部土壤释放 10%的 NO_x 进入大气，其余来源于工业和交通运输（提醒一下：NO 对对流层臭氧化学反应起重要作用，见第 3 章）。

① 硝化作用过程中产生 N_2O 的途径有时被称为硝化细菌反硝化作用（Wrage et al. 2001，Kool et al. 2011）。

当硝化作用被激活时（比如施用 NH_4^+肥），土壤 NO 挥发通量达到最高（Skiba et al. 1993，Roelle et al. 1999）。美国新墨西哥州奇瓦瓦沙漠（Chihuahuan desert）土壤 NO 挥发通量与硝化作用速率直接相关（图 6.15）。在不同生态系统中，NO 挥发通量随土壤温度升高而增加（Williams et al. 1992，Roelle et al. 1999，Van Dijk and Duyzer 1999），并随干旱土壤灌溉迅速增加（Davidson et al. 1991b，1993，Ghude et al. 2010，Hartley and Schlesinger 2000）。当大气中 NO 浓度高时，部分 NO 会被植物和土壤吸收，减少其进入大气的净通量（Rondón and Granat 1994，Slemr and Seiler 1991，Ganzeveld et al. 2002）。当大气物质浓度无净吸收或损失时被称为补偿点（compensation point）。大多数情况下，大气 NO 背景浓度约为 10ppbv（参见表 3.5），低于大气补偿点，因此陆地生态系统是大气 NO 的净来源（Kaplan et al. 1988，Duyzer and Fowler 1994，Ludwig et al. 2001）。在一些偏远地区，NO 在低空的浓度最高，随高度递减（Luke et al. 1992）。

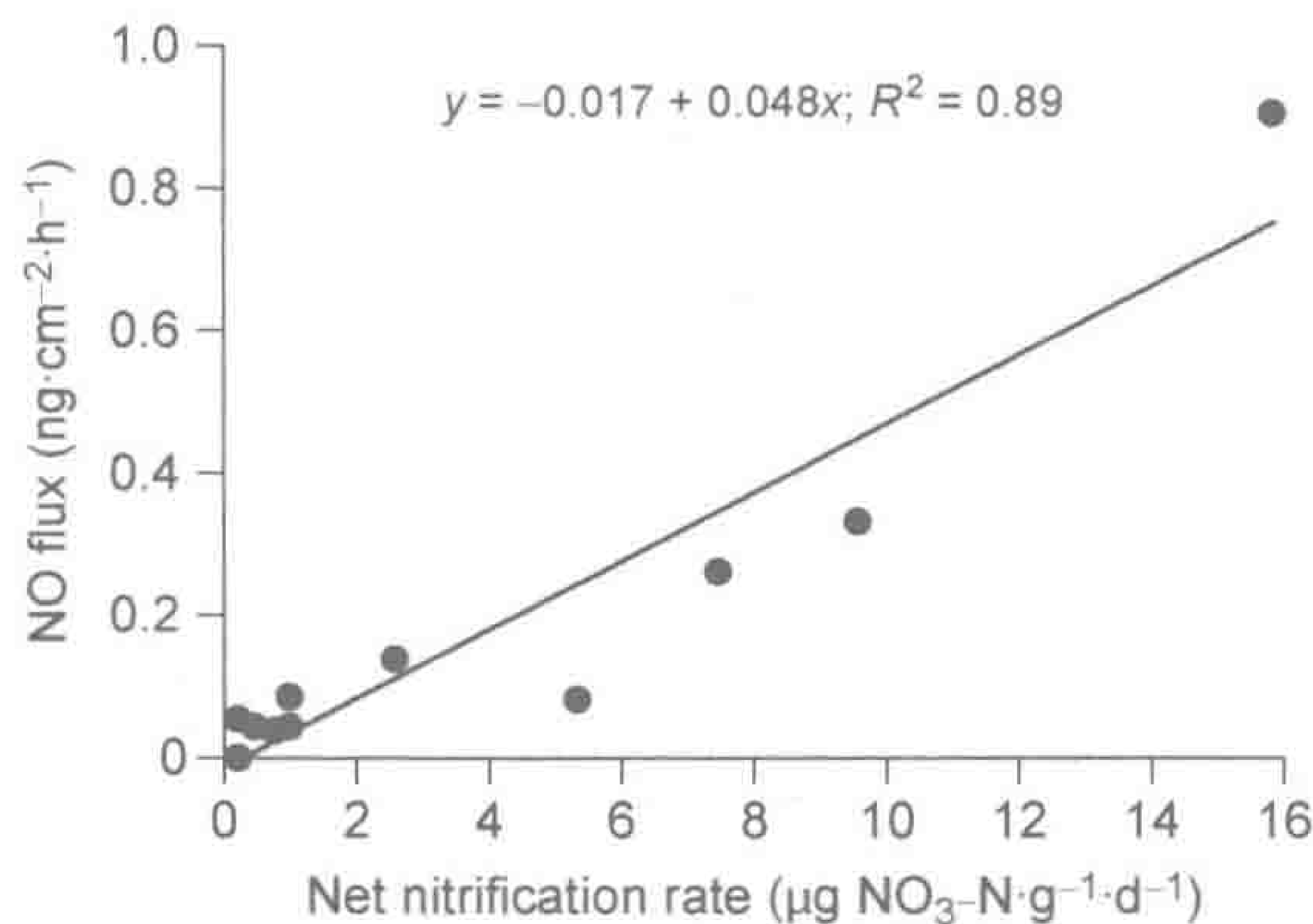


图 6.15　美国新墨西哥州奇瓦瓦沙漠土壤 NO 挥发通量与硝化作用速率的线性回归分析。
来源：Hartley and Schlesinger（2000）
图中文字：NO flux：NO 通量；Net nitrification rate：净硝化作用速率。

NO 和 N_2O 的损失随促进土壤硝化作用的因素而提高，包括农业土壤收获、栽培和施肥（Conrad et al. 1983，Mosier et al. 1991，Clayton et al. 1994，Bouwman et al. 2002a）。Shepherd 等（1991）报道在美国安大略湖地区一些耕地中，11%的肥料氮以 NO 损失、5%以 N_2O 损失。当热带森林被皆伐（注：全部砍伐，clear logging）后，土壤 NO 和 N_2O 释放量急剧增加（Sanhueza et al. 1994，Keller et al. 1993，Weitz et al. 1998），但较老牧场土壤 N_2O 释放量常比未采伐的林地还小（Melillo et al. 2001，Verchot et al. 1999）。因此，施肥和新皆伐土地是地球大气层中 N_2O 浓度升高的重要来源（第 12 章）。

硝态氮也可以经反硝化作用产生 NO、N_2O 和 N_2（Knowles 1982，Firestone 1982，Ye 1994，Goregues et al. 2005）。这一反应［式（2.20）］由在低氧环境时兼性厌氧的好氧异养菌参与。在厌氧时，这一类菌以硝态氮为末端电子受体进行异氧代谢。反硝化酶系（亚硝酸还原酶）结构中含有 Fe 和 Cu（Godden et al. 1991，Tavares et al. 2006，Hino et al. 2010，Pomowski et al. 2011）。由于 NO_3^-仅被还原，并没有同化到微生物组织中，反硝化作用也被称为异化硝酸盐还原作用（dissimilatory nitrate reduction）。假单胞菌属（*Pseudomonas*）是众所周知的反硝化细菌，还有很多其他菌被报道（Knowles 1982，Tiedje et al. 1989）。

很长时间以来人们认为反硝化作用只是在淹水、缺氧的土壤中发生（第 7 章），其在旱地生态系统中的重要性被忽视。确实，反硝化酶活性往往在低 O_2 土壤中最强（Burgin et al. 2010）。现在，土壤学家发现即使在排水良好的土壤中，氧向团聚体中心扩散的速率也非常低，使其内部常常形成厌氧微环境（图 6.16，Tiedje et al. 1984，Sexstone et al. 1985a，van der Lee et al.1999，Ju et al. 2011）。因此，陆地生态系统中反硝化作用无所不在，尤其在有机碳和硝态氮同时存在的条件下（Burford and Bremner 1975，Carter et al. 1995，Wagner et al. 1996，Wolf and Russow 2000）。

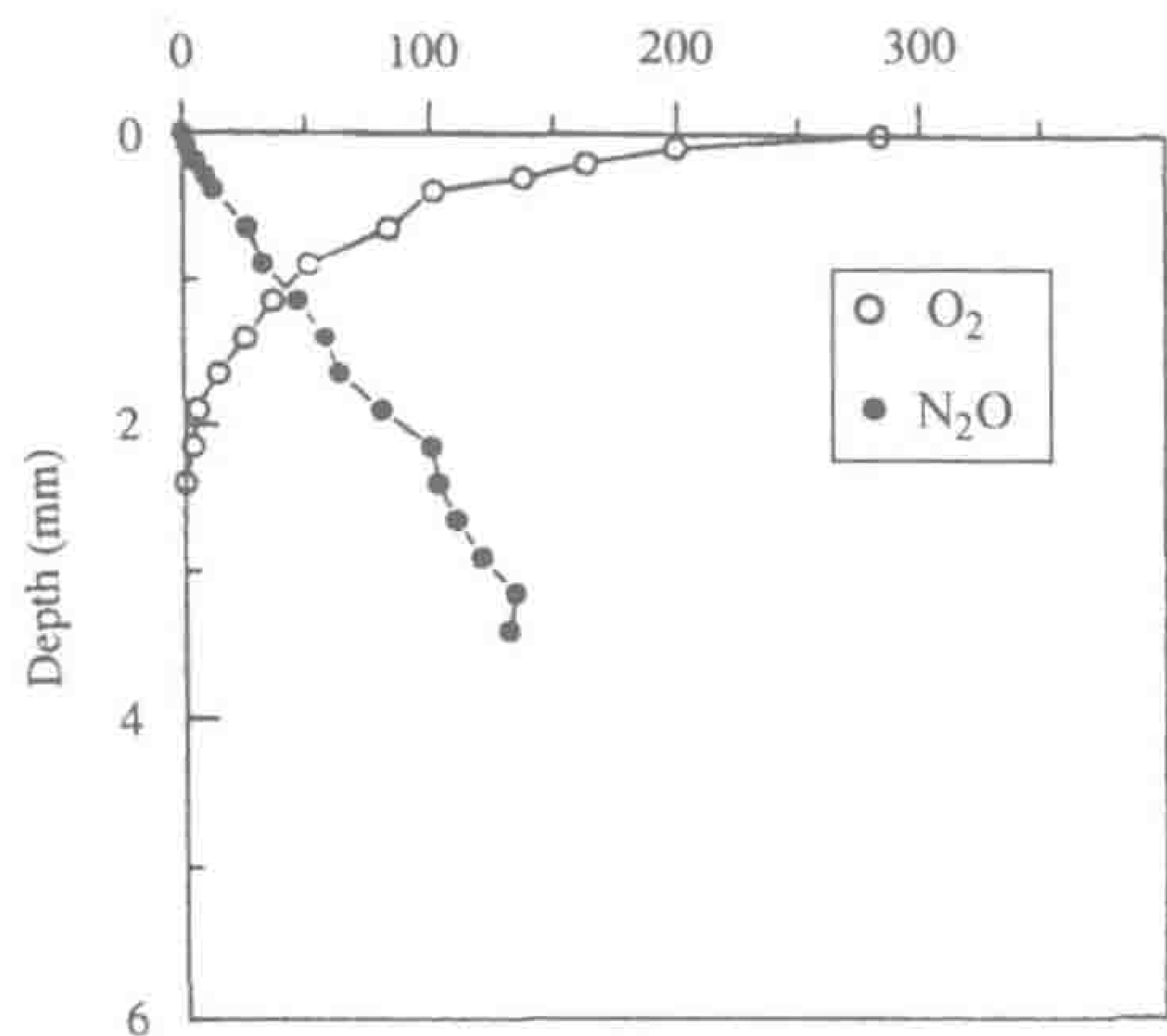


图 6.16　一土壤团聚体内 O_2 和 N_2O（mmol/L）浓度随微电极穿透深度的变化。
来源：Hojberg et al.（1994）
图中文字：Depth：穿透深度。

Davidson 和 Swank（1987）在美国北加利福尼亚西部的林地试验中发现，向林地枯枝落叶层添加 NO_3^- 能促进反硝化作用，而向矿质土壤层添加有机碳也促进了反硝化作用。在一些耕作土壤中添加有机碳能促进反硝化作用相关基因的表达（Miller et al. 2012）。降雨一般也能提高反硝化作用速率，这是因为潮湿土壤中氧扩散速率变慢（Sexstone et al. 1985b，Smith and Tiedje 1979，Rudaz et al. 1991，Peterjohn and Schlesinger 1991）。

一般来说，当土壤水分含量增加（或者氧分压降低）时，硝化作用产生 NO 和 N_2O 的释放量会降低，而厌氧条件下，N_2O 完全来自于反硝化作用（Khalil et al. 2004，Wolf and Russow 2000，Wrage et al. 2001）。在德国，排水良好、pH 近中性的土壤 NO 仅来自硝化作用，而酸性淹水土壤 NO 来自反硝化作用（Remde and Conrad 1991）。Mummery 等（1994）在一半沙漠化生态系统研究中发现，硝化作用贡献了湿润土壤 61%~98%的 N_2O，而在水分饱和土壤中 N_2O 主要来自反硝化作用。在亚马孙热带雨林湿润土壤中，N_2O 主要来自反硝化作用（Livingston et al. 1988，Keller et al. 1988）。

反硝化作用产物 NO、N_2O 和 N_2 的相对重要性受环境条件的变化而变化（Firestone and Davidson 1989，Bonin et al. 1989）。反硝化作用一般生成 N_2O 高于 NO；随着土壤水分的增加，土壤 NO 总释放量（硝化作用+反硝化作用）和占氮损失比重逐渐降低，而 N_2O 释放量增加（图 6.17；Drury et al. 1992，Bollmann and Conrad 1998，Wolf and Russow

2000)。影响反硝化作用生成 N_2O 和 N_2 相对损失比重的因素尚不甚清楚，但应该包括土壤 pH、作为氧化剂的 NO_3^- 和 O_2，以及作为还原剂的有机碳的相对丰富度（Firestone et al. 1980，McKenney et al. 1994，Chen et al. 1995，Morley and Baggs 2010，Burgin and Froffman 2012，Zhang et al. 2009）。当 NO_3^- 相对于有机碳充足时，N_2O 是主要产物（Firestone and Davidson 1989，Mathieu et al. 2006，Huang et al. 2004）。在美国新罕布什尔州（Melillo et al. 1983）和密歇根州（Merrill and Zak 1992）林地土壤的研究发现，N_2O 是反硝化作用最主要的产物。在一些环境条件下，N_2O 扩散进入土壤被反硝化细菌还原生成 N_2（Frasier et al. 2010，Goldberg and Gebauer 2009）。

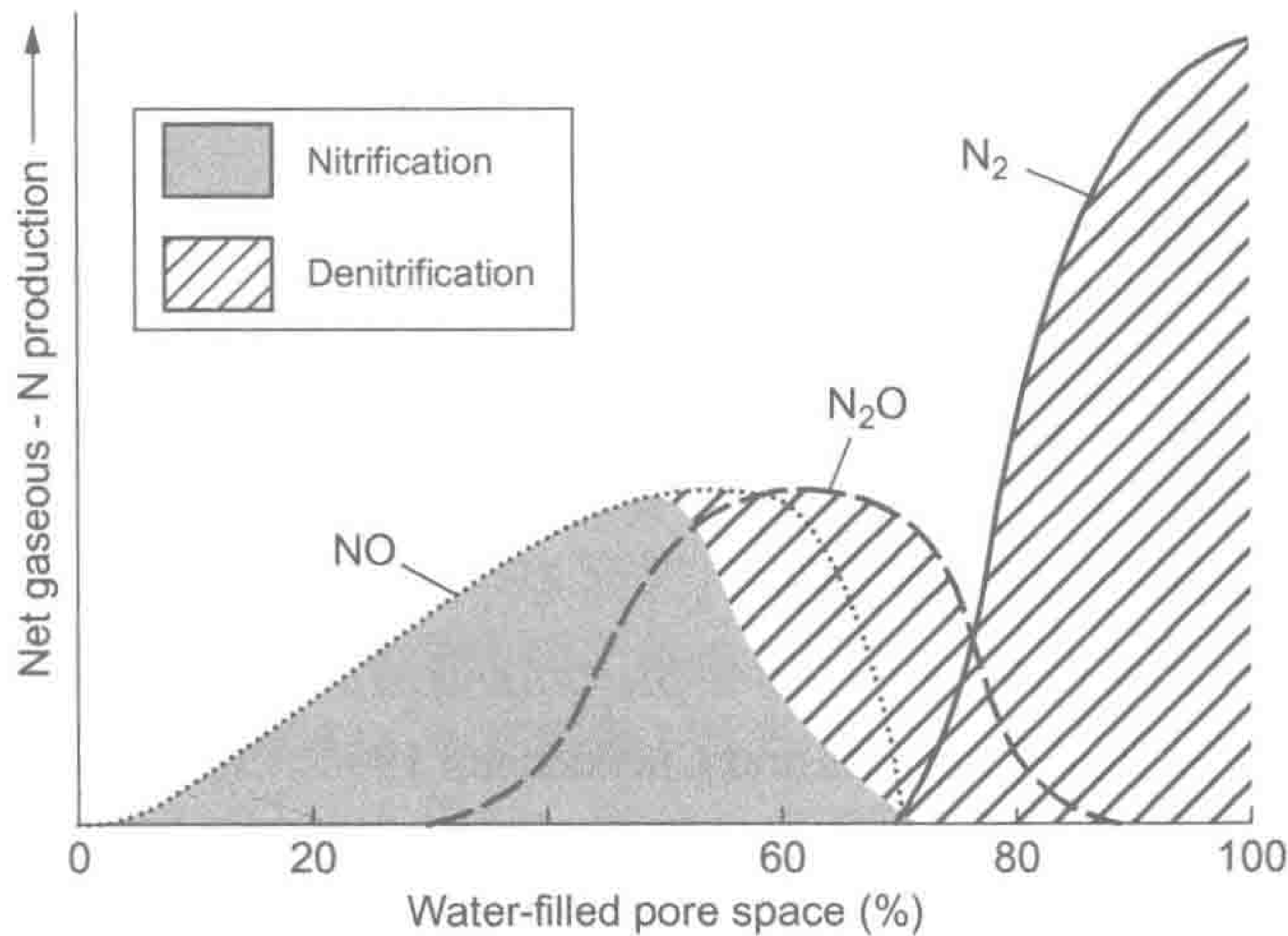


图 6.17 NO、N_2O 和 N_2 相对释放比例随土壤含水量的变化。

来源：Davidson et al.（2000），美国生物科学研究所授权使用。所有著作权保留。

图中文字：Nitrification：硝化作用；Denitrification：反硝化作用；Net gaseous-N production：净气态氮生成量；Water-filled pore space：水饱和孔隙空间。

反硝化作用释放的 N_2O/N_2 比值差异非常大（Weier et al. 1993）。旱地土壤总释放的比例中值为 1∶1（Schlesinger 2009），但是，土壤水分含量较高的旱地土壤 N_2O 释放比例非常低。林地和草地土壤年反硝化作用氮损失通常低于 2 kg $N\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$。农田 N_2O 年损失量约为 2~4 kg $N\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$（Roelandt et al. 2005），但也有报道个别农田 N_2O 年损失量高达 13 kg $N\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$（Barton et al. 1999）。全球土壤释放 N_2（约 44×10^{12} g $N\cdot yr^{-1}$，第 12 章）超过 N_2O（$<10 \times 10^{12}$ g $N\cdot yr^{-1}$）或 NO（12×10^{12} g $N\cdot yr^{-1}$）。反硝化作用是 N_2 回归大气的主要过程，因此也完成了氮的全球生物地球化学循环（第 12 章）。N_2O 通量是十分重要的，其在大气层含量持续上升，并且 N_2O 是重要的温室气体，催化了对流层臭氧化学反应（第 3 章和第 12 章）。

由于地球大气含 N_2 浓度高达 78%，反硝化作用产生的 N_2 很难测定，使得野外测定反硝化作用成为难题。近来，有学者采用惰性气体（如氦或氩）填充野外采气箱得以较容易地检测到来自土壤释放的 N_2（Scholefield et al. 1997，Butterbach-Bahl et al. 2002，Dannenmann et al. 2008，Burgin et al. 2010）。

众多实验室研究也采用乙炔抑制 N_2O 还原为 N_2 的方式来测定反硝化作用强度（图 6.13，Yoshinari and Knowles 1976，Burton and Beauchamp 1984，Davidson et al. 1986，Tiedje

et al. 1989)。在实验室或者野外小区使用乙炔，使反硝化作用产物为唯一的 N_2O，相对于 N_2O 的大气背景浓度 320ppb，用气相色谱可以测得其反硝化作用强度。另外，有研究者在野外小区施加 $^{15}NO_3^-$，通过测定释放的 ^{15}N 气体或土壤 $^{15}NO_3^-$消失量来计算反硝化作用强度（Parkin et al. 1985，Mosier et al. 1986，Mathieu et al. 2006，Zhang et al. 2009）。

野外估算反硝化作用强度存在很大的空间变异性。在微观区域，很大的空间变异来自于小于 10 cm 的距离，Parkin（1987）认为这与土壤团聚体内厌氧微域的分布有关。Parkin（1987）在一直径 15cm 的土柱中发现，85%的反硝化作用发生在一片面积仅仅只有 1cm^2 的矿化的藜草（*Amaranthus*）叶下！在沙漠生态系统中，土壤氮和硝化作用集中在灌木丛下，反硝化作用也大多被限制在这一区域（Virginia et al. 1982，Peterjohn and Schlesinger 1991）。自然和人为干扰生态系统间微生物群落的不同也可能是反硝化作用空间变异的贡献者（Cavigelli and Robertson 2000）。

Robertson 等（1988）记录了美国芝加哥一试验地矿化作用、硝化作用和反硝化作用变化。所有的这些过程均存在很大的空间变异性，其中反硝化作用空间变异系数最大，达到 275%，并且这些过程间存在显著的相关性。土壤呼吸作用和潜在硝化作用解释了 37%的反硝化作用空间变异，可能是反硝化作用的底物（有机碳和 NO_3^-）依赖性所致。

由于这些过程中高度空间变异性的存在，无法通过应用有限气罩测定来估算某一生态系统的平均通量或总通量（Ambus and Christensen 1994，Mathieu et al. 2006）。强反硝化作用常发生于特定的、条件适宜的景观位点。例如，Peterjohn 和 Correll（1984）认为大部分农田流失的硝态氮在河滨林地被反硝化移除，减少其向河流损失（Pinay et al. 1993，Schipper et al. 1992，Jordan et al. 1993，Ettema et al. 1999）。在计算区域反硝化作用平均强度时，必须考虑其高活性和低活性的相对贡献率（Groffman and Tiedje1989，Matson et al. 1991，Yavitt and Fahey1993，Morse et al. 2012）。

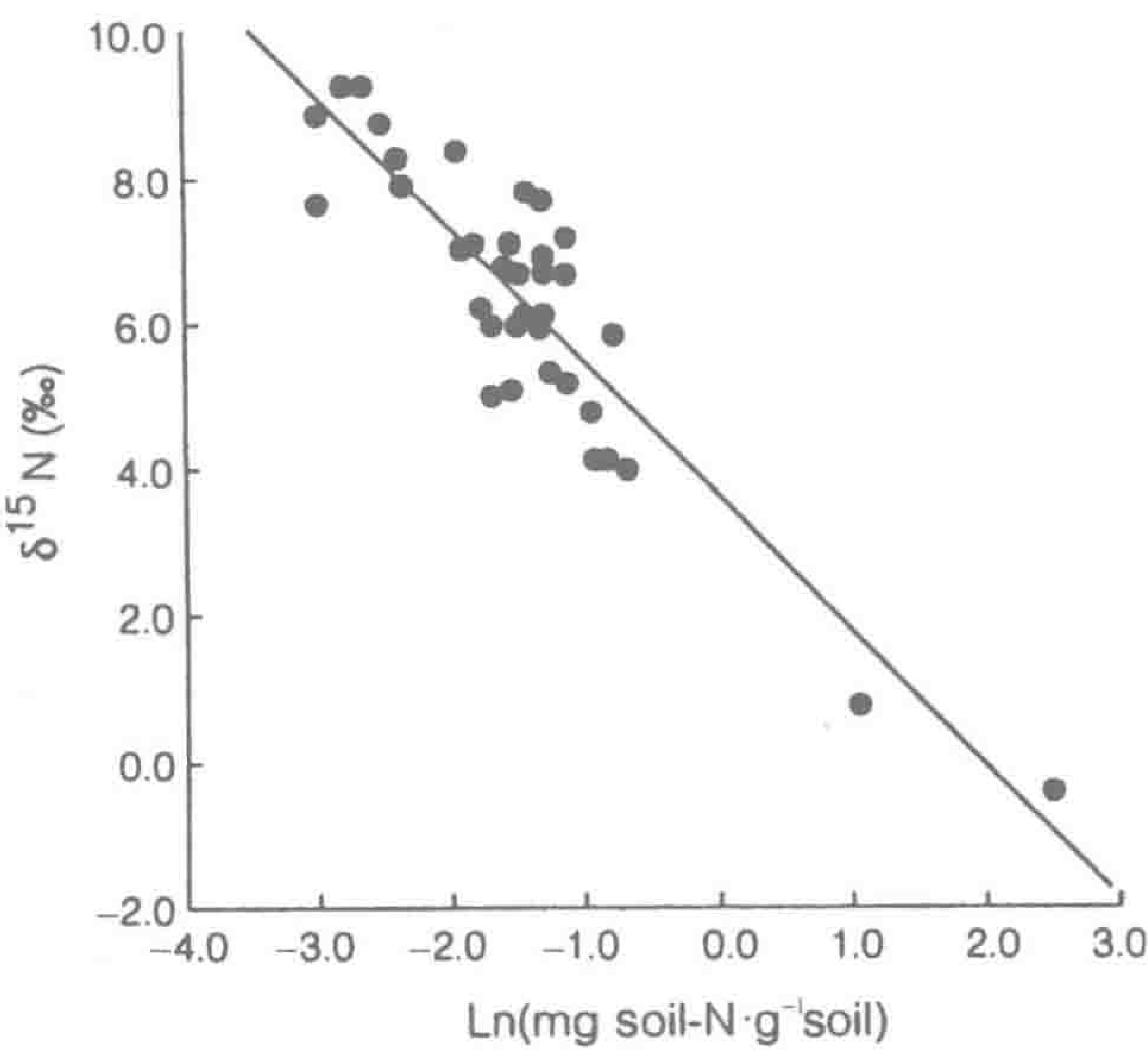


图 6.18　美国犹他州刺柏林地土壤有机质 $\delta^{15}N$ 丰度与土壤总氮量的线性回归分析。
来源：Evans and Ehleringer（1993）

如 NH_3 挥发作用一样，硝化作用和反硝化作用的气态产物或副产物进入大气，都会导致土壤 ^{15}N 积累。反硝化菌能分馏有效态氮同位素，即 $^{14}NO_3^-$和 $^{15}NO_3^-$（Handley and Raven 1992，Robinson 2001，Snider et al. 2009）。由于利用 $^{14}NO_3^-$的偏好，经反硝化作用释放 $^{14}N_2$ 进入大气，从而导致大多土壤 $\delta^{15}N$ 为正值（图 6.5，Shearer and Kohl 1988，Knöller et al. 2011）。Evans 和 Ehleringer（1993）发现 $\delta^{15}N$ 丰度和土壤含氮量呈显著负相关（图 6.18），表明由于气态氮的损失导致残留的低含量土壤氮中 ^{15}N 富集（Garten 1993）。与相邻排水好的土壤相比，水分饱和、氧化还原电位低的土壤中 ^{15}N 呈高富集水平（第 7 章，Sutherland et al. 1993）。热带土壤中高 ^{15}N 富集现象表明，含氮气体损失是区域氮损失的主要途径（Martinelli et al. 1999，Houlton et al. 2006，Koba et al. 2012）。

6.4.4 土壤磷循环

由于有效态磷和不同土壤矿物发生反应，土壤有机磷转化研究非常困难（图 4.10 和图 6.19）。个别学者用埋袋法测定土壤磷矿化作用（Pastor et al. 1984），但由于磷与土壤矿物反应非常快速，通常测定不到明显的矿化作用。因此，大多数磷循环研究采用放射性磷同位素标记植物材料的分解实验（Harrison 1982），或者添加放射性 ^{32}P 到土壤中测定其稀释效应（Walbridge and Vitousek 1987，Lopez-Hernandez et al. 1998）。采用同位素稀释法是假设 ^{32}P 在土壤各个化学组成之间达到平衡，且唯一的稀释途径来自有机磷的矿化作用（Kellogg et al. 2006）。不幸的是，这些假设并非在所有环境下成立，使得其应用受限（Walbridge and Vitousek 1987，Di et al. 1997，Bunemann et al. 2007）。

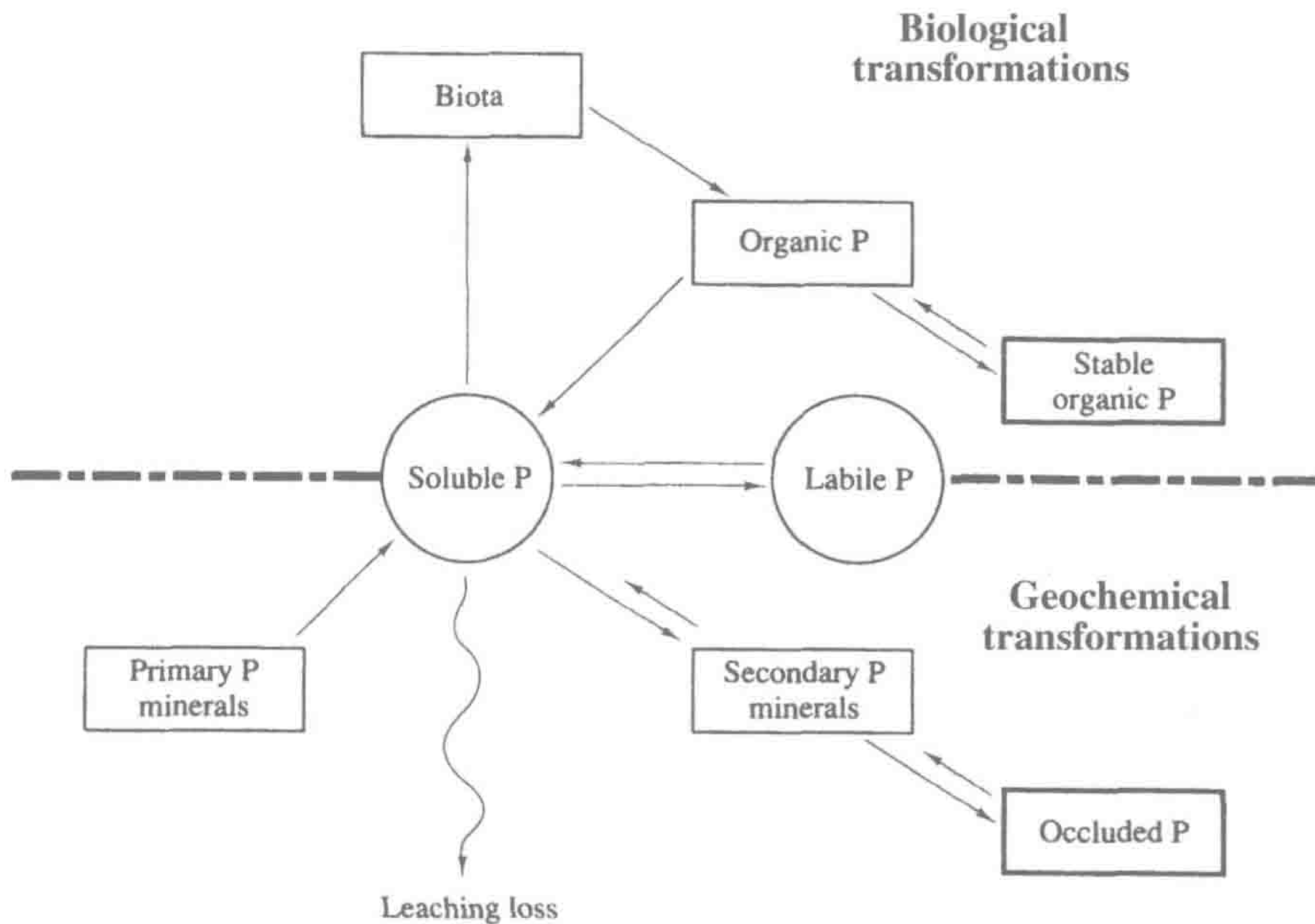


图 6.19 土壤磷转化。

来源：Smeck（1985）

图中文字：Biological transformations：生物转化过程；Geochemical transformations：地球化学转化过程；Biota：生物圈，Organic P：有机磷；Stable organic P：稳定性有机磷；Soluble P：溶解态磷；Labile P：活性磷；Primary P minerals：含磷原生矿物；Secondary P minerals：含磷次生矿物；Occluded P：闭蓄态磷；Leaching loss：淋失。

针对无法直接测定土壤磷矿化作用，许多研究者用连续提取法来定量土壤磷的有效性（Hedley et al. 1982b，Stevenson 1986，Tiessen et al. 1984）。0.5mol/L $NaHCO_3$ 可提取磷是表征众多土壤活性无机和有机磷含量的实用指标（Olsen et al. 1954，Sharpley et al. 1987）。有机磷通常根据土壤样品高温灼烧前后的 PO_4 含量差值测得（Stevenson 1986）；微生物生物量磷则是通过土壤样品氯仿熏蒸前后可提取态磷的差值测得（Brookes et al. 1982，1984）。

应用 NaOH 提高 pH 和降低阴离子吸附容量，可提取被土壤 Fe、Al 矿物络合的磷；而采用 HCl 提取众多钙结合态磷，包括 $CaCO_3$（Tiessen et al. 1984，Cross and Schlesinger 1995）。酸可提取磷包括来自磷矿石中的磷（第 4 章），也包括来自骨骼的次生羟基磷灰石［$CaOH(PO_4)_3$］和牙齿的氟磷灰石［$CaF(PO_4)_3$］。这些土壤生物矿物有时被考古学家用来研究古人类活动和居住场所（Sjöberg 1976，Vitousek et al. 2004）。

在生态系统中，参与生物地球化学循环的磷大多来自于有机态磷（Chapin et al. 1978，Wood et al. 1984，Yanai 1992，Gressel et al. 1996），特别是磷酸肌醇类（Turner and Millward 2002）。这些有机磷经分离后可用 ^{31}P 核磁共振光谱仪检测（Turner et al. 2007，Turner and Engelbrecht 2011）。前面我们已经讨论了土壤微生物、菌根及植物根系能释放磷酸酶和有机酸来矿化有机与无机态磷（第 4 章）。

在降解物质中，磷多以酯键（如-C-O-P）存在。这些功能团可被微生物在特定磷需求情况下分泌的胞外酶（如磷酸酶）矿化水解（McGill and Cole 1981）。微生物分泌酸性磷酸酶直接与土壤有机质含量有关（Tabatabai and Dick 1979，Polglase et al. 1992）。在森林发育过程中，植物吸收土壤活性磷，被吸收的活性磷得到阴离子吸附磷和非闭蓄态磷补充，这可能是土壤溶液长时间的平衡作用所致（Richter et al. 2006）。

Walbridge 等（1991）发现在温暖的温带林地未分解凋落物中，35%的有机磷被微生物生物量持有；Gallardo 和 Schlesinger（1994）则发现在美国卡罗莱纳州北部森林洼地，富含对磷有超强吸附力的铁铝氧化物矿物的土壤中施加无机磷可增加微生物生物量。同样的结果在热带林地也有报道（Cleveland et al. 2002，Liu et al. 2012）。微生物生物量对磷的固定作用也主导了一些欧洲草地的磷循环（Banemann et al. 2012）。在林地枯枝落叶层分解过程中，有机磷化合物可淋移到土壤剖面的深层，富集在腐殖质中（Schoenau and Bettany 1987，Qualls and Haines 1991，Kaiser et al. 2003，Turner and Haygarth 2000）。

6.4.5 硫循环

与磷类似，土壤硫循环亦受到化学和生物过程的影响。土壤硫来自于大气沉降（第 3 章）和岩石含硫矿物质的风化（第 4 章），其各自贡献率决定地理位置和土壤发育过程（Novak et al. 2005，Bern and Townsend 2008，Mitchell et al. 2011b）。土壤溶液 SO_4^{2-} 浓度决定于土壤矿物间 SO_4^{2-} 的吸附平衡（第 4 章）。植株吸收的 SO_4^{2-} 通过同化还原作用将硫同化生成谷胱甘肽（Kostner et al. 1998）和半胱氨酸、甲硫氨酸等氨基酸，进一步合成蛋白质（Johnson 1984）。硫还原酶分子结构中有 Fe 作为辅因子（Crane et al. 1995）。植物中有少量酯结合硫酸根（$-C-O-SO_4$），并且当土壤硫浓度很高时，植物能在叶组织中积累 SO_4^{2-}（Turner et al. 1980）。

在多数土壤中，硫多以有机态存在（Bartel-Ortiz and David 1988，Mitchell et al. 1992，Houle and Carignan 1992），包括不同的化合物（Zhao et al. 2006，Schroth et al. 2007）。植物组织降解过程伴随着微生物对硫的固定（Saggar et al. 1981，Staaf and Berg 1982，Fitzgerald et al. 1984）。Wu 等（1995）应用放射性同位素 ^{35}S 示踪发现土壤添加葡萄糖后，微生物固定 $^{35}SO_4^{2-}$的速率很高。富里酸向下移动把有机硫化合物转运到土壤剖面深处（Schoenau and Bettany 1987，Kaiser and Guggenberger 2005），并被矿化（Houle et al. 2001，Dail and Fitzgerald 1999）。一般来说，SO_4^{2-}矿化作用开始于 C/S 比值<200 时（Stevenson 1986）。土壤有机质硫具有比土壤硫酸根更高的 $\delta^{34}S$ 丰度，这可能是土壤微生物在矿化过程中存在对重同位素的分馏作用，偏好 ^{32}S（Mayer et al. 1995）。径流携带的 SO_4^{2-}多数进入有机态硫汇众（Likens et al. 2002，Novak et al. 2005）。

在林地土壤中，微生物对输入 SO_4^{2-}的固定作用主要发生在土壤剖面的上部，而无机 SO_4^{2-}的阴离子吸附则发生在有倍半三氧化物矿物存在的 B 层（Schindler et al. 1986，Randlett et al. 1992，Houle et al. 2001）。大多数情况下，微生物硫是碳结合态的（David et al. 1982，Watwood et al. 1988，Schindler et al. 1986，Mitchell et al. 1986，Dhamala and Mitchell 1995）。有机硫主要富集在含 SO_4^{2-}酸雨沉降区（Likens et al. 2002，Armbruster et al. 2003）。然而，在美国北卡罗来纳州考维塔（Cowertta）实验林，土壤微生物固定的硫大部分以硫酸酯化合物累积（Fitzgerald et al. 1985，Watwood and Fitzgerald 1988），成为大气沉降 SO_4^{2-}的库（Swank et al. 1984）。除了以有机态存在外，多数土壤 SO_4^{2-}含量很低。Johnson 等（1982）在美国田纳西州一林地中发现吸附态 SO_4^{2-}汇是植被硫汇的 15 倍之多。

为了维持电荷平衡，植物吸收和还原 SO_4^{2-}需消耗土壤 H^+，而有机硫矿化作用则返还 H^+到土壤溶液中，使土壤酸度零增加（Binkley and Richter 1987）。相反，还原态无机硫与一些岩石矿物（如黄铁矿）伴随，还原态硫矿物的氧化风化作用导致酸性溶液淋溶尾矿［式（2.16）和式（4.6)］。这一氧化反应由硫杆菌属（*Thiobacillus*）的化能自养细菌完成。

还原态含硫气体，如 H_2S、COS（碳酰硫）、$(CH_3)_2S$（二甲基硫）等，主要产生于高度还原厌氧的湿地土壤中（第 7 章）。从全球范围来说，旱地土壤仅向大气排放很少部分的含硫气体（Lamb et al. 1987，Goldan et al. 1987，Staubes et al. 1989，Yi et al. 2010）。然而，许多植物（如大蒜）能产生挥发性有机硫化合物，可刺激人类（也许还有其他食草动物）的感官受体（Bautista et al. 2005）①。切开热带树种 *Styphnodendron excelsum* 根就能闻到 CS_2（二硫化碳）的气味（Haines et al. 1989），同时，很多植物在光合作用时释放含硫气体（Winner et al. 1981，Garten 1990，Kesselmeier et al. 1993）。

某个生态系统（土壤 + 植物）的含硫气体总排放通量常通过大气垂直剖面中气体浓度的变化估算得到（Andreae and Andreae 1988）。植物释放的含硫气体主要是硫化氢（Delmas and Sevant 1983，Andreae et al. 1990，Rennenberg 1991）。陆地生态系统白天是 $(CH_3)_2S$ 的排放源（Andreae et al. 1990，Berresheim and Vulcan 1992，Kesselmeier et al. 1993），但植被是全球最大的 COS 的汇（第 13 章）。

---

① 大蒜有味化合物是己二烯硫代亚磺酸酯或者二硫化二烯丙基。

6.4.6 林火转化作用

林火发生过程中，养分以气体和烟气颗粒物的形式损失（Andreae and Merlet 2001），同时灰烬进入土壤增加了养分有效性（Raison 1979，Giardina et al. 2000）。林火过后灰烬覆盖的光地常伴随地表径流和侵蚀增加。过火后养分丰富的土壤其硝化作用速率提高，激发了 NO 和 N_2O 损失（Anderson et al. 1988，Levine et al. 1988）。

世界各地林火发生次数增加可能潜在地消耗土壤养分，释放一些痕量气体进入大气（Mahowald et al. 2005a）。然而，在人类介入之前，在很多区域林火是环境的自然组分，因此，林火引起的养分损失并不频繁但有时阶段性地出现（Clark 1990）。应用质量平衡法我们可估算出一次林火养分损失需要多少时长才得以恢复。例如，在美国东南部针叶林地一次小范围地面过火后损失氮量约 11~40 kg $N\cdot hm^{-2}$（Richter et al. 1982），相当于当地年大气氮沉降量的 3~12 倍（Swank and Henderson 1976）。相反，周期性的林火引起氮损失主导了半干旱林地的长期氮平衡，需要上百年新输入来恢复一次林火的损失（Johnson et al. 1998）。

在实验室条件下焚烧叶和枝条时，高达 90%的氮以 N_2 或者一种或多种氮氧化物气体形式损失（DeBell and Ralston 1970，Lobert et al. 1990）。林火提升温度和消耗有机质的同时挥发了氮（DeBano and Conrad 1978，Raison et al. 1985，McNaughton et al. 1998）；当林火从明火变成焖燃阶段时，氮损失率急剧下降（Crutzen and Andreae 1990）。通常林火会导致 100~600kg $N\cdot hm^{-2}$ 氮损失，或者 10%~40%的地上植被生物量和地表凋落物量的损失（Johnson et al. 1998）。在亚马孙雨林的几次大火灾中养分损失特别大（Kauffman et al. 1993）。

研究林火的气态产物往往需要用飞机飞入烟雾中采集气样（比如 Cofer et al. 1990，Nance et al. 1993，Hurst et al. 1994）。测定高于大气背景的 CO_2 和 CO 富集水平，以及烟气中其他气体与 CO_2 的比值（如 NH_3/CO_2）。假设燃料中全部碳转化为 CO_2 和 CO，燃料其他成分以气体和颗粒物形式的损失量可以通过估算林火消耗的生物量碳量和不同组分与烟气中总碳量（CO_2 + CO）的比值得以计算（Laursen et al. 1992，Delmas et al. 1995）。因此，全球尺度林火引起的氮挥发量可以通过全球林火的年碳损失计算得到（Andreae and Merlet 2001，Schultz et al. 2008）。N_2 是气态氮损失的主要形式，以“火反硝化作用”的方式损失生物圈固定的氮（第 3 章和第 12 章）。

林火引起其他含氮气体损失贡献了 6%的 N_2O、15%的 NH_3 和 18%的 NO_x 等年大气排放量（第 12 章）。对流层大气循环能将加拿大北部林火释放的 NO_x 气团输送到欧洲（Spichtinger et al. 2001）。林火也是全球大气 CO 的主要来源（Seiler and Conrad 1987，表 11.3），以及大气中少量 CH_4（Delmas et al. 1991，Quay et al. 1991）、CH_3Br、CH_3Cl（表 3.7）和 SO_2（Sanborn and Ballard 1991，Crutzen and Andreae 1990）的来源。

林火发生时随气流和上升流携带的灰烬颗粒也会带走养分，但一般比气态损失小得多（Arianoutsou and Margaris 1981，Gaudichet et al. 1995）。以林火前地上植被和凋落物量的百分数来表示的话，林火引起植物养分以气体和颗粒物形式损失的次序如下：N＞＞K＞Mg＞Ca＞P。过火后不同损失率改变土壤有效养分的平衡（Raison et al. 1985），林火引起养分损失进入大气可能增强了邻近地区的养分大气沉降（Clayton 1976，Lewis

1981）。

林地过火后，植被地上部分以灰分的形式将其一部分物质和养分转移到土壤中，但其程度决定于林火的大小。土壤施加灰分后会极大地改变土壤的化学和生物学性质（Raison 1979）。灰分中阳离子和磷有效性提高，往往也提高土壤 pH（Woodmansee and Wallach 1981）。林火提高了可提取态磷含量，但降低了有机磷含量和土壤磷酸酶活性（DeBano and Klopateck 1988，Saa et al. 1993，Serrasolsas and Khanna 1995）。过火后土壤总氮量可能变化不大，但 NH_4^+和 NO_3^-浓度提高（Wan et al. 2001），这与灰分中的氮被快速矿化和硝化（Christensen 1977，Dunn et al. 1979，Matson et al. 1987）有关。灰分沉降引起的土壤有效养分增加现象一般是短暂的，很快被植物吸收或者随水土流失和淋失（Lewis 1974，Christensen 1977，Uhl and Jordan 1984）。林火引起的硝态氮累积和 NO 排放增加也诱导了火后生物的萌发（Keeley and Fortheringham 1977）。

林火过后，由于蒸腾作用水分损失的减少，一般溪流径流量会增加。因此，林火提高了土壤养分有效性和径流流量，使得生态系统的养分流失增加。养分径流流失决定于多个因素，包括季节、降雨模式和火后植被生长等（Dyrness et al. 1989）。Wright（1976）观测到美国明尼苏达州一森林失火流域磷和钾流失显著增加。过火后两年内养分损失达到最大，到第三年失火流域磷损失量要低于毗邻的成熟林地，这可能是由于火后再生植被吸收所致（McColl and Grigal 1975，Saá et al. 1994）。林火过后 Ca、Mg、Na 和 K 的相对损失一般超过 N 和 P，但也有例外（Chorover et al. 1994）。

冰芯和沉积物保留了生物质燃烧的历史记录。含有灰分的冰层 NH_4^+浓度特别高，说明林火导致大量 NH_3 挥发（Legrand et al. 1992，Whitlow et al. 1994）。格陵兰岛冰盖冰芯表明，生物质燃烧的增加与北美欧洲人殖民历史有关（Whitlow et al. 1994，Savarino and Legrand 1998）。湖和海沉积柱芯的灰分层表明了火灾发生频率（Mensing et al. 1999，Clark et al. 1996）。人类活动显著增加了全球生物质的燃烧率，尤其是热带林木的采伐（Crutzen and Andreae 1990，Cahoon et al. 1992）。

6.4.7　动物的作用

探讨陆地生物地球化学时一般都专注于植物和土壤微生物。由于动物利用约 5%陆地净初级产物（第 5 章），那么它们在养分循环中是否也起着重要的作用呢？在鸟巢下土壤中发现有非常高的养分输入（Gilmore et al. 1984，Mizutani and Wada 1988，Lindeboom 1984，Simas et al. 2007，Maron et al. 2006）。美国黄石公园的麋鹿在其栖息地会重新布置植物生物质，在其聚集区土壤含氮量和氮矿化速率都有增加（Frank et al. 1994，Frank and Groffman 1998）。牧场土壤 $\delta^{15}N$ 较高表明有更多的氮从系统中流失（Frank and Evans 1997）。在非洲赛伦盖蒂（Serengeti）草原，放牧促进了养分循环和植物生产力，为动物们提供了更好的栖息地（McNaughton et al. 1997）。

研究者认为动物尤其是昆虫，摄食植物可促进养分的系统内循环，甚至与陆地生态系统循环有关（Owen and Wiegert 1976）。易被摄食的树木往往是矿质养分缺乏或者受环境胁迫的（Waring and Schlesinger 1985）。动物周期性摄食促进养分通过粪便回归土壤，缓解土壤养分缺乏（Mattson and Addy 1975，Yang 2004）。Risley 和 Crossley（1988）也报道了因昆虫摄取引起的林地未成熟叶的脱落。这些落叶在养分再吸收回用前脱落，使

大量养分回归土壤。在同一林地，Swank 等（1981）也发现因昆虫摄食落叶引起林区溪流硝态氮浓度增加。

大量文献资料记载了可作为食物的植物组织特征。大型哺乳动物季节性摄食不同植物可能是为了避免动物矿质养分缺乏症（McNaughton 1990，Ben-Shahar and Coe 1992，Grasman and Hellgren 1993）。许多研究报道动物摄食以高氮含量植物为主（Mattson 1980，Lightfoot and Whitford 1987，Griffin et al. 1998），认为动物种群受氮抑制。然而，动物摄食偏好可能与植物组织的高水分（Scriber 1977）和低酚（Jonasson et al. 1986）含量有关，而不是特意寻找氨基酸含量高的叶片为食。摄食植物组织一般会降低植物光合作用，由于植物继续吸收养分，使得残留的地上部分养分浓度增加（McNaughton and Chapin 1985）。对于一些植物品种，摄食植物组织甚至可以促进其氮吸收（Jaramillo and Detling 1988）。因此，植食动物有时可提高其食物的营养质量，供其将来食用，但一些植物防御性化合物也会随之增加（White 1984，Seatedt 1985）。

在极端情况下，落叶可能是生态系统重要的养分周转形式（Hollinger 1986）。然而，植食动物在陆地生态系统中的作用还是很小的（Gosz et al. 1978，Woodmansee 1978，Pletscher et al. 1989），并且对植物贡献也有限（Lamb 1985）。实际上，植物常转化大量净初级产物成为防御性化合物（Coley et al. 1975），当植物被昆虫侵食时净初级生产力增加（Cates 1975，Morrow and LaMarche 1978，Marquis and Whelan 1994）。

高营养级捕食者也能影响陆地生态系统养分循环，在其放置或抛弃动物尸体的局部土壤养分富集（Schmitz et al. 2010，Carter et al. 2007）。鲑鱼产卵洄游将海洋氮转运到溪流河滨林地（Helfield and Naiman 2001，Ben-David et al. 1998），尤其当被熊捕食时（Hilderbrand et al. 1999）。类似的还有，海龟在海岸沙丘产卵，也带回了养分（Bounchard and Bjorndal 2000，Hannan et al. 2007）。当狐狸作为捕食者引入阿留申群岛后，捕食筑巢海鸟，将海洋养分转运到土壤（Maron et al. 2006）。

动物在凋落物分解上的作用更为显著（Swift et al. 1979，Hole 1981，Seastedt and Crossley 1980）。广泛分布的线虫、蚯蚓、白蚁是凋落物初级分解者，周转养分回归土壤。Schaefer 和 Whitford（1981）认为白蚁在沙漠土壤中周转了 8%的凋落物氮（图 6.20）。另外 2%地表凋落物氮由其筑巢活动转运到地下。当用杀虫剂杀死白蚁后，分解速率下降，凋落物在地表堆积。土壤动物生命周期短，其所携带养分被快速分解回到系统内循环中（Seastedt and Tate 1981）。

从另一角度来看动物的生物地球化学过程也是很有趣的，即生物地球化学是如何影响动物分布和数量的？在高硒地区饲养鸭子和牛导致死亡说明这一相互作用可能普遍存在。

钠不是植物生物化学过程的必需元素，由于有限的吸收和根表面的排出，植物一般含钠量低（Smith 1976）。另外，钠是所有动物所必需的重要元素。植食动物与其食物间巨大的钠含量比值表明，钠可能限制了哺乳动物群落。这一现象被自然盐渍地（Jones and Hanson 1985，Freeland et al. 1985，Smedley and Eisner 1995）和高钠植物（Botkin et al. 1973，Rothman et al. 2006）分布地区大量动物群落所支持。Weir（1972）认为中非大象的分布至少在一定程度上与区域季节性含钠水坑有关；McNaughton（1988）也发现非洲赛伦盖蒂草原有蹄类动物数量与植物可食部分的 Na、P 和 Mg 含量相关。因此，自然生

态系统中动物种群的分布可能受钠有效性影响。Aumann（1965）发现高钠土壤地区啮齿类动物种群数量多，因此推测 20 世纪 30 年代来自大草原高钠土壤区的沙尘在美国东部沉降，使得区域内啮齿类动物群落增多。这一例子将动物数量与土壤生物地球化学及远距离风沙侵蚀联系在一起。Kaspari 等（2009）认为热带森林中白蚁分解凋落物也受来自大气沉降的钠有效性的调控，其分解率从沿海向内陆递减。

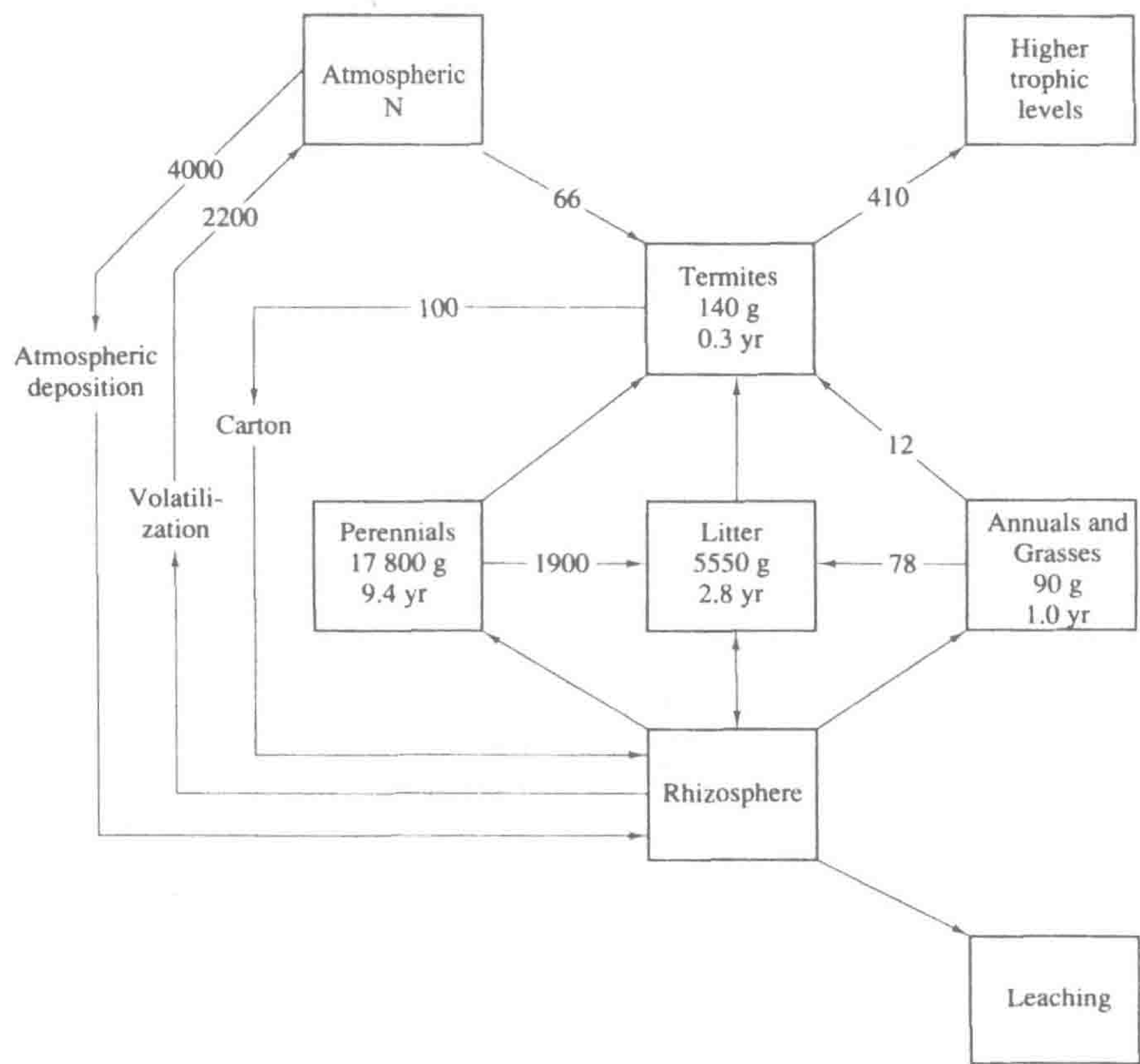


图 6.20　美国新墨西哥州 Chihuahuan 沙漠中氮的循环过程，表明了白蚁在氮循环过程中的作用。氮通量用箭头方向来表示，单位为 $N·hm^{-2}·yr^{-1}$；方框表示不同氮汇，数字为周转时间，单位为年。

来源：Schaefer and Whitford（1981），Springer 授权使用。

图中文字：Atmospheric N：大气中的氮；Atmospheric deposition：大气沉降；Volatilization：挥发；Carbon：碳；Perennials：多年生植物；Termites：白蚁；Higher trophic levels：高纬度地区；Annuals and grasses：一年生植物和草地；Rhizosphere：根际；Leaching：渗透。

6.5　景观尺度物质平衡计算

当元素参与生物化学过程或与有机质结合时，它们被滞留在陆地生态系统中。在土壤和植被中滞留的养分库是大气沉降及岩石风化年养分输入量的无数倍（表 6.4）。在美国新罕布什尔州哈巴德溪实验林地，植被和枯枝落叶层的元素周转期（滞留量/输入量）从 21 年（镁）到大于 100 年（磷）（Likens and Bormann 1995b，Yanai 1992）。相反，植物非必需元素钠的周转期非常短，仅 1.2 年，这是由于生物体不滞留钠或未被腐殖质结合。

由于氯水溶性高、很少参与土壤化学反应（第4章），仅是植物营养的微量元素（White and Broadley 2011），因此，氯离子（Cl^-）被用于生态系统水通量示踪（Juang and Johnson 1967）。然而，一些研究（Oberg et al. 2005，Bastviken et al. 2007，Leris and Mynein 2010）中部分氯与土壤有机质结合并滞留，当总氯通量较小时也被用于地球化学过程的滞留示踪（Svensson et al. 2012）。一些非必需的甚至是有毒的元素（如铅）与有机质结合，在土壤中积累（Smith and Siccama 1981，Friedland and Hohnson 1985，Dörr and Munnich 1989，Kaste et al. 2005）。虽然铅不参与生物化学过程，但其在生态系统中的滞留是生物过程的结果。关于硅、氯、铅、汞在地球陆地生态系统中的迁移过程研究都是生物地球化学的范畴。

矿化作用、植物吸收、凋落物凋落的年迁移过程驱动了生态系统养分内循环。氮年输入量一般为 1~5 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$，而土壤氮年矿化量达到 50~100 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$（Bowden 1986）。生态系统内氮流动性如此大，但林地景观系统的径流流失氮量一般很少（约为 3 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$，Lewis 2002）。如此小的径流氮损失表明生物过程的高效，将必需元素滞留在生物化学过程中。有植物存在的地方，大多数大气沉降的氮会被植物吸收进入生态系统循环（Durka et al. 1994），但在沙漠中有相当一部分氮被损失（Michalski et al. 2004b）。

在生态系统养分收支研究中，气体通量测定很少涉及（Schlesinger 2009）。反硝化作用引起的氮气态损失解释了为什么氮肥滞留率低于其他没有气态损失元素（如磷和钾）的原因（Stone and Kszystyniak 1977）。且不论高效的植物吸收土壤氮和有限的径流氮损失，从全球范围来看，反硝化作用可能解释了大多数植被生长受氮限制的趋势（Houlton et al. 2006，第 12 章）。

Allen 等（1993）比较了美国安大略湖区一岩石露头区林地斑块的养分质量平衡。岩石裸露区养分为净流失，而邻近林地斑块富集氮、磷、钙于植被中。然而，我们不应认为生物必需养分能在所有生态系统中无限地积累。发育中的（年轻的）生态系统由于结构性生物量和土壤有机质的快速累积，使得生物质中氮和磷的同化作用很强，呈正的生态系统净生产（第 5 章）。而在成熟、具有稳定总生物量的生态系统中，氮损失比较高（Vitousek and Reiners 1975，Davidson et al. 2007）。生物圈氮同化量可能决定于其与其他元素的相对有效性。例如，热带雨林低洼区植被生长一般受磷限制，与温带林地相比，它是一个氮“漏”区（即损失区）（Martinelli et al. 1999，Broolshire et al. 2012）。

应用质量平衡方程，

$$\text{输入量} - \text{输出量} = \text{累积量} \tag{6.6}$$

Vitousek 等（1997）发现美国新罕布什尔州老树龄林地有效氮损要高于树龄小的林地。Hedin 等（1995b）也证实智利老树龄林地养分损失高，水溶性有机态氮是总氮损失的重要形态。基本由成熟植被覆盖的委内瑞拉 Caura 河流域的氮和磷损失也相对较高（表 6.9，Lewis 1986，Davidson et al. 2007）。

在季节性气候带，地表径流氮和钾流失量在植物生长季节较低，而在冬季植物冬眠时较高（Likens and Bormann 1995，Likens et al. 1994）。钠和氯受简单地球化学过程调控，其系统外流失没有季节性差异（Johnson et al. 1969，Belillas and Roda 1991b）。地表径流养分流失使老树龄生态系统呈现养分“漏”失，但是这表明养分输入量超过了植被和土壤微生物的养分季节性（Gorham 1979）。

表 6.9　世界各地未干扰林地年化学收支平衡

位置和参考文献	降水量（cm）	化学物质（$kg \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$）			
		Ca	Cl	N	P
加拿大不列颠哥伦比亚（Feller and Kimmins 1979）	240	15.8	2.9	−2.6	0
美国俄勒冈（Martin and Harr 1988）	219	41.2	—	−1.2	0.3
美国新罕布什尔州（Likens and Bormann 1995）	130	11.7	−1.6	−16.7	0
美国北卡罗来纳州（Swank and Douglass 1977）	185	3.9	1.7	−5.5	−0.1
委内瑞拉（Lewis et al. 1987，Lewis 1988）	450	14.2	−1.4	8.5	0.32
巴西（Lesack and Melack 1996）	240	−0.52	3.58	−2.4	−0.04

在土壤发育的漫长时期中，化学风化导致一些来自岩床的土壤必需养分流失，如钙和磷（图 4.11）。在美国夏威夷岛，Chardwick 等（1999）发现很少量的大气沉降磷对古老土壤（400 年龄）上的植被非常重要（图 6.21）。随着土壤年龄增加，植被从氮限制型逐渐演变成磷限制型（Vitousek 2004，Richardson et al. 2004）。经长距离传输的沙漠扬尘中的磷对美国夏威夷和美洲亚马孙盆地热带雨林的持续生产力来说非常重要（Gardner 1990，Okin et al. 2004，Bristow et al. 2010）。

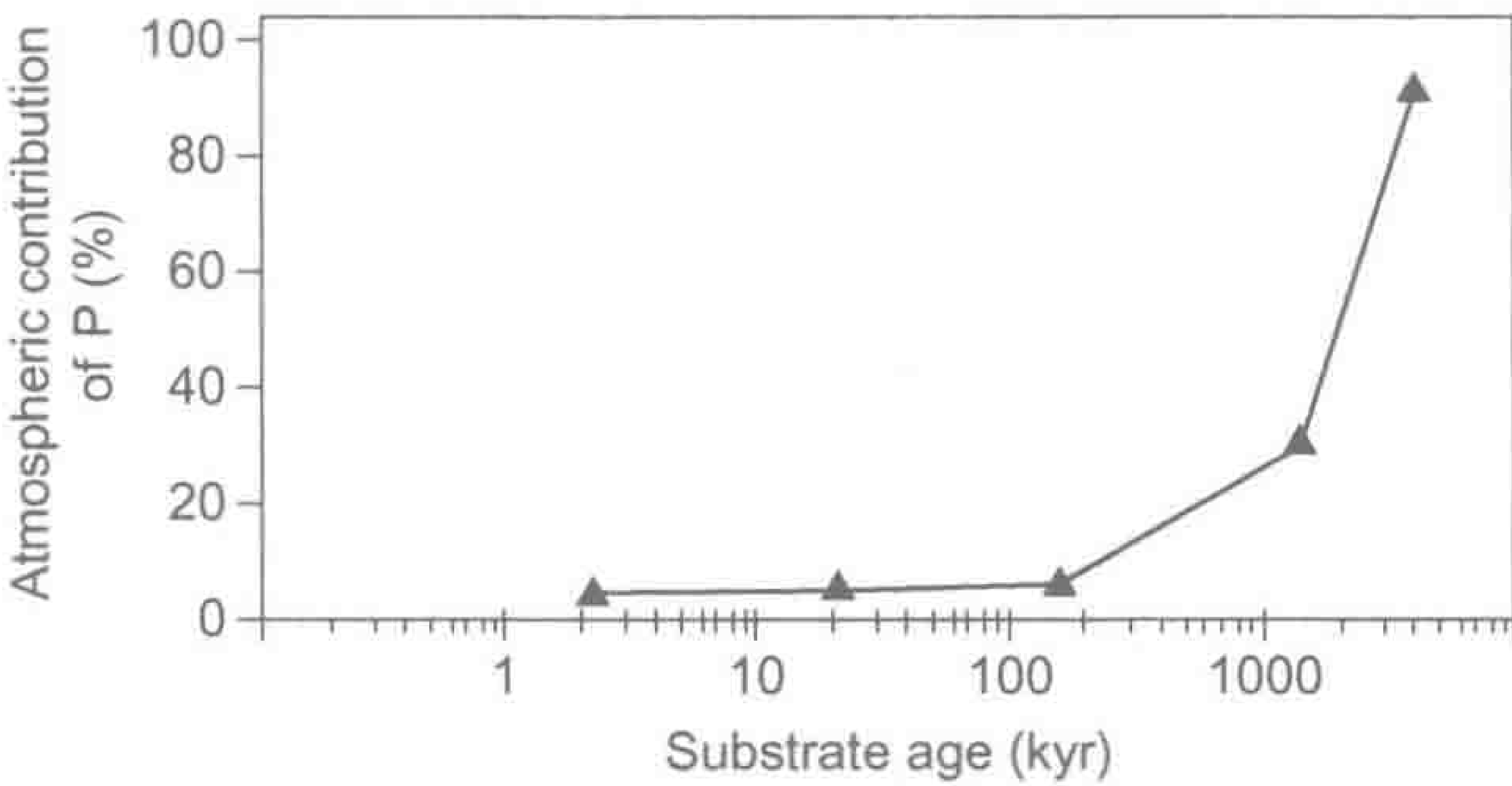


图 6.21　大气沉降磷输入对美国夏威夷岛生态系统相对重要性的景观年龄变化。
来源：Chadwick et al.（1999）
图中文字：Atmospheric contribution of P：大气沉降磷贡献率；Substrate age：底物年龄。

实际上，一些学者应用锶（Sr）示踪发现许多地区植被所依赖的来自大气沉降的养分来自于岩石风化（Graustein and Armstrong 1983，Miller et al. 1993，Kennedy et al. 1998）。这一现象并不普遍。在快速地质抬升和风化地区，风化作用是磷和其他植物养分来自岩床的持续来源（Bern et al. 2005，Porder et al 2006）。一般来说，陆地植被的长期生产力可能依赖于周期性的可风化矿物（Wardle et al. 2004）。因此，生物地球化学家必须将大气和岩床来源放入生态系统养分收支平衡中，特别是将该收支平衡用于大气污染和大气沉降变化对森林生长影响的评价（Drouet et al. 2005，Mitchell et al. 2011a）。

在生物圈供不应求的养分中，氮是唯一大部分来源于大气的（表 4.5）[①]。一些温带林地的净初级生产力与降水氮含量相关（Cole and Rapp 1981）。在美国俄勒冈州、田纳西州、北卡罗来纳州林地中，Henderson 等（1978）发现尽管大气氮输入存在 10 倍以上

① 沉积岩和变质沉积岩一般含有少量的氮，可以在风化时释放（Holloway and Dahlgren 2002）。对一些林地氮收支平衡（Morford et al. 2001）和全球陆生植物氮来源（第 12 章）来说，来自岩床的氮的贡献非常重要。

的差异，但都有很强的氮滞留。相反，流失钙量占这些林地循环钙量的很大比例。尤其在石灰岩土壤中，大量的钙来自于岩石风化，并且供大于求。因此，过量元素（如钙）和非必需元素（如钠）适用于岩石风化速率的估算（第 4 章），而生物地球化学过程调控着供不应求的生命必需元素的损失。

大多数生态系统物质平衡研究以流域为单元，Baker 等（2001）开发了针对美国亚利桑那州凤凰城城市生态系统的氮收支平衡系统，人为源输入（食物、焚烧、施肥）和含氮气体输出（NO_x 和 N_2）构成了最大的氮周转（表 6.10）。Metson 等（2011）用类似的评价方法估算了凤凰城磷收支平衡。生态系统概念甚至还可以应用到每个家庭中来评估其输入和输出的生物地球化学收支平衡（Fissore et al. 2011）。另一个极端的例子是，Ti 等（2012）整合了中国大陆地区的氮输入和输出平衡。他们发现化肥、氮固定、降水是主要的氮源，而反硝化作用、氨气挥发、水文输出是主要的氮损失方式。

表 6.10　美国凤凰城市区氮收支平衡

	氮通量（Gg N·yr^{-1}）
输入	
地表水	1.2
湿沉降	3.0
人类食物	9.9
含氮化学物质	5.8
奶牛饲料	0.8
宠物食物	2.7
商业化肥	24.3
生物固定	
苜蓿	7.5
沙漠植物	7.1
燃烧固定	36.3
总输入固定量	98.4
输出	
地表水	2.6
屠宰牛	0.1
奶制品	2.4
大气 NO_x	17.1
大气 NH_3	3.8
反硝化作用 N_2O	4.6
反硝化作用 N_2	46.9
总输出量	77.5
累积量（输入–输出）	20.9
地下净存量	8.3
垃圾填埋	836
人体增加量	0.2

来源：修改自 Baker et al.（2001）

众多生物化学转化过程包括了氧化和还原反应，通常产生或消耗质子（H^+）。例如，硝化作用过程产生 H^+，而植物吸收硝态氮和硝态氮还原则消耗 H^+。Binkley 和 Richter（1987）综述了这些过程，阐述了生态系统 H^+收支平衡可作为生态功能净变化的指标，尤其是生态系统发育过程中的土壤酸化现象（第 4 章）。H^+收支平衡也可作为人类活动影响指标，尤其是酸雨和过量氮沉降产生的影响（Driscoll and Likens 1982）。例如，当过量沉降的 NH_4^+被硝化，而 NO_3^-随径流损失时，系统酸度就会净增加（Van Breemen et al. 1982）。H^+收支平衡类似于人体体温，当数值发生变化时，预示着生态系统可能受到了影响，但具体原因还需在实际诊断时对生态系统进行仔细检查。

6.6　陆地生物地球化学过程的人类活动影响

6.6.1　酸雨

在大气污染下风向的许多地方林地生长呈退化趋势（Savva and Berninger 2010）。除了臭氧和其他气态污染物直接影响植被生长外，这些地方植物还受到“酸雨”的影响，由于有些酸来自干沉降，可能称之为“酸沉降”更合适（第 3 章）。自然降雨都呈酸性（第 13 章），但人类活动排放的气态污染物溶解于雨滴中［式（3.26）~式（3.30）］，使得雨水含有 NO_3^-和 SO_4^{2-}导致非常低的 pH。随酸雨输入的化学组成可影响土壤化学和植物营养的多个方面，导致植物生长速率的改变。

酸雨输入 H^+提高土壤矿物风化速率，释放土壤阳离子交换位点阳离子，以及溶出 Al^{3+}进入土壤溶液（第 4 章）。在英国洛桑试验站，酸雨导致土壤 pH 从 1883 年的 6.2 下降到了 1991 年的 3.8（Blake et al. 1999）。酸雨地区林地枯枝落叶层和土壤交换容量发生改变致钙离子淋失，但不同的母岩可能程度不同（Miller et al. 1993，Wright et al. 1994，Likens et al. 1996，Johnson et al. 2008a）。美国纽约州阿迪伦达克山（Adirondacks）林地土壤钙在 1930~2006 年间淋失 64%（Bedison and Johnson 2010）。

野外酸雨模拟试验证实了土壤阳离子交换位点阳离子释放和 Al^{3+}溶出（Fernandez et al. 2003）。1984~2001 年间美国东北部土壤钙淋失量与阳离子交换位点铝含量非常接近（Warby et al. 2009）。高浓度 Al^{3+}抑制植物对钙离子和其他阳离子的吸收（Godbold et al. 1988，Bondietti et al. 1989），美国东北部林地生长减缓与土壤溶液 Ca/Al 比值下降相关（Shortle and Smith 1988，Cronan and Grigal 1995）。在美国新英格兰地区云杉林，Bullen 和 Bailey（2005）发现过去一个世纪的酸雨导致云杉年轮中 Ca、Sr 和其他阳离子减少，而 Al 增加。矿质土壤层铝损失与铝结合态磷的移动有关（SanClements et al. 2010）。

Bernier 和 Brzaeau（1988a，b）认为加拿大魁北克东南部糖枫树梢枯死与低钾岩石区土壤缺钾和低镁岩石区土壤缺镁相关。缺镁现象在欧洲中部林地也有发现，其植物生长速率下降是由于镁和氮供应不平衡所致（Oren et al. 1988，Berger and Glatzel 1994）。Graveland 等（1994）认为酸雨影响在高营养级生物中也存在；荷兰受酸雨影响的森林中鸟类繁殖率很低，与林中蜗牛数量减少使鸟蛋壳发育缺钙有关。同样的影响也可能与北美东部画眉鸟（Wood Thrush）种群下降有关（Hames et al. 2002）。

随着大气污染的减轻，美国东部和欧洲的多数地区降雨酸度已下降，土壤和植物正

得到缓慢的恢复，尤其在土壤钙淋失严重的地区（Palmer et al. 2004）。英国英格兰和威尔士地区土壤 pH 在 1978~2003 年间得以提高，可能是二氧化硫排放量减少和酸雨程度降低的结果（KirK et al. 2010）。大气干沉降的钙输入对土壤阳离子交换量再生具有十分重要的意义（Drouet et al. 2005）。在美国新罕布什尔州哈巴德溪实验林的糖枫林加入每公顷 1.2t 钙（$CaSiO_3$）后，土壤钙含量得到恢复（Cho et al. 2010），减轻了土壤酸化对糖枫生长的影响（Juice et al. 2006），并减少氮损失（Groffman and Fisk 2011）。

需要指出的是，土壤酸化原因有很多种。在林地生长过程中，生物量中阳离子积累导致较强的土壤酸化程度（Berthrong et al. 2009）。Markewitz 等（1998）认为，美国南卡罗莱纳州林地土壤酸度 62%源于植物吸收，而 38%来自大气沉降。如果在一个林地生长循环过程中阳离子新输入量小于收获时带走阳离子量时，土壤酸度则持续增高。同样，使用铵肥，因硝化作用产生 H^+是中国农用土壤酸化的主要原因（Guo et al. 2010）。

6.6.2 氮饱和

目前，美国东北部和欧洲西部大气沉降有效态氮（约 10 kg $N\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$）大概是有记录历史时期的 5 倍之多[①]。过量的氮主要来自于上风向地区化石燃料的燃烧（释放 NO_x）和农业生产活动（释放 NH_3）（Fang et al. 2011）。许多学者推测过量氮沉降如施肥般促进了树木生长。事实上，施加氮肥可显著促进林地生长和碳储存，扣留大气 CO_2（Thomas et al. 2010，Magnani et al. 2007，Sutoon et al. 2008，Hogberg 2012）。肥料试验表明新添加的氮部分也储存在土壤有机质中（Nave et al. 2009，Gardner and Drinkwater 2009），促进了土壤碳储量（Nadelhoffer et al. 2004，Pregitzer et al. 2008，Hyvonen et al. 2008，Liu and Greaver 2010）。有意思的是，多数林地呈氮限制，但其对外源添加的氮仅吸收 10%~30%（Schlesinger 2009，Pregitzer et al. 2010）。

在一些高氮沉降区域，尤其是高海拔地区，林地因生态系统氮饱和而退化（Aber et al. 1998，2003，McNulty et al. 2005，Lovett and Goodate 2011）。在这些地区，硝化作用速率剧烈升高，大量 NO_3^-随溪流损失（Peterjohn et al. 1996b，Corre et al. 2003，Lu et al. 2010）和释放 N_2O 进入大气（Bruume and Beese 1992，Peterjohn et al. 1998，Venterea et al. 2003）。随溪流损失的氮以可溶性有机氮（dissolved organic nitrogen，DON）为主，而 NO_3^-是持续增加的部分（Perakis and Hedin 2002，Lovett et al. 2000，Lutz et al. 2011）。高氮沉降林地冠层叶较高的 $\delta^{15}N$ 丰度指示了土壤具有很高的硝化作用速率和 NO_3^-随溪流损失（Pardo 2007）。

在美国南加利福尼亚州三个大气污染梯度带，Zinke（1980）发现道格拉斯冷杉叶含氮量提高了 1%~2%以上，而磷含量则显著下降，叶氮/磷比值从原始林地区的 7 升高到污染区的 20~30。同样，不平衡的叶氮/磷比值也在荷兰大气过量 NH_4^+沉降区发现（Mohren et al. 1986）。在过去一个世纪中，历史采集样本表明部分植物含氮量持续提高（Penuelas and Filella 2001），也可能表明了陆地生物圈偏离了氮限制型（Elser et al. 2007）。然而，在高氮沉降地区，林地磷限制现象仅仅是个别的（Gress et al. 2007，Finzi et al. 2009，Weand 2011）。

---

① 详见 http://nadp.sws.uiuc.edu/maplib/pdf/2010/TotalN_10.pdf.

氮饱和症状随土壤肥力、植物种群构成及其他因素不同而不同。Lovett 和 Goodate（2011）认为氮输入量对植物和微生物氮吸收量的重要性调控着生态系统氮饱和表现和氮损失增加。低肥力土壤地区由于植物吸收了来自大气沉降的氮，对土壤硝化作用影响很小（Fenn et al. 1998，Lovett et al. 2000）。如果没有特别设计的野外试验，很难区分大气氮沉降与酸雨的影响，因为大部分氮沉降是硝酸，而 NH_4^+沉降后硝化作用亦可提高土壤酸度（Stevens et al. 2011）。温带林地得到了最广泛研究，但这些现象可能在热带磷限制为主的地区会不断发现（Hall and Matson et al. 2009，Koehler et al. 2009，Corre et al. 2010，Cusack et al. 2011，Hietz et al. 2011）。

氮饱和作用是可逆的。在高氮沉降地区实验性地减少氮输入，土壤硝化作用速率和溪流硝态氮流失都有所降低（Quist et al. 1999，Corre and Lamerdorf 2004，Lute et al. 2012b）。

6.6.3　CO_2 浓度升高与全球变暖

地球大气 CO_2 浓度升高可增强植物光合作用，进而促进陆地植物生长和碳储存（第 5 章）。较早的温室研究表明，CO_2 浓度升高的植物响应因受土壤养分限制可能为短期效应（Thomas 1994a）。一些学者推测在高 CO_2 浓度条件下生长的植物会逐渐表现出养分限制现象（Luo and Reynolds 1999，Luo et al. 2004），然而，将整个林地暴露在高 CO_2 环境中的一些试验表明，CO_2 正效应可持续至十年（Finzi et al. 2006）。快速生长植物所需的高养分需求可通过增强光合作用的养分利用率（Springer et al. 2005）、提高叶落前养分再吸收回用率（Finezi et al 2002，Norby et al.2001）、增加根分泌物碳输出来促进土壤有机质降解作用和养分矿化作用（Drake et al. 2011，Phillips et al. 2011b）实现。

植物对 CO_2 升高的响应还表现为根生长量增加，从而从土壤养分库吸收更多养分（Norby and Iversen 2006，Hungate et al. 2006，Pritchard et al. 2008b，Finzi et al. 2007，Jackson et al. 2009）。野外试验中高 CO_2 浓度的植物正效应持续时长是出人意料的；在缺少外源氮输入的林地最后化学计量约束（如植物生物量 C/N 比值）将限制木质生物量和土壤中的碳扣留量（Johnson et al. 2006，van Groenigen et al. 2006）。事实上，美国田纳西州橡树岭的 FACE 试验中，氮限制了高 CO_2 浓度下植物生长的长期响应（Norby et al. 2010，Garten et al. 2011）。

旨在模拟进行中的气候变化的土壤加热试验表明，土壤温度升高促进土壤氮矿化作用（Van Cleve et al. 1990，Rustad et al. 2001，Shaw et al. 2001，Melillo et al. 2002）。土壤微生物活性的改变活化了植物吸收所需的氮，潜在地促进了植物生长和碳固定。在潮湿的苔原区，土壤升温野外试验促进了降解作用，但仅小幅促进了植物生长（Johnson et al. 2006b，Mack et al. 2004，Shaver et al. 2006）。相反，在温带森林生态系统中，土壤升温促进了氮矿化作用、植物氮吸收和地上组织碳净扣留（Mellilo et al. 2011）。在一些失去冬季积雪隔热效应的冻土中，土壤氮矿化作用速率可能在温暖的未来气候条件下降低（Groffman et al. 2009）。

6.7　小　　结

动物、植物和微生物交互作用连接了陆地生态系统的生物地球化学内循环。植物通

过降低组织养分含量、加强落叶前养分再吸收回用、提高养分利用率来适应低养分有效性环境（图 6.22）。一些研究通过试验手段降低土壤养分有效性来诱导这些特性。例如，在道格拉斯冷杉林，施用糖来增加土壤 C/N 比值和微生物生物固定氮量，叶氮的再吸收回用效率提高，可以推测树的养分利用率也提高（Turner and Olson 1976）。植物内部养分循环部分缓解了养分缺乏的限制，但低养分含量凋落物降解作用慢，进一步导致土壤养分有效性低（Hobbie 1992，Lovett et al. 2004）。因此，在养分贫瘠的地方，只有长期适应当地条件的植物才能进行生长（Chapin et al. 1986b）。同时，植物在其生长地留下了土壤性质和微生物活性烙印（Lovett et al. 2004，Reich et al. 2005）。

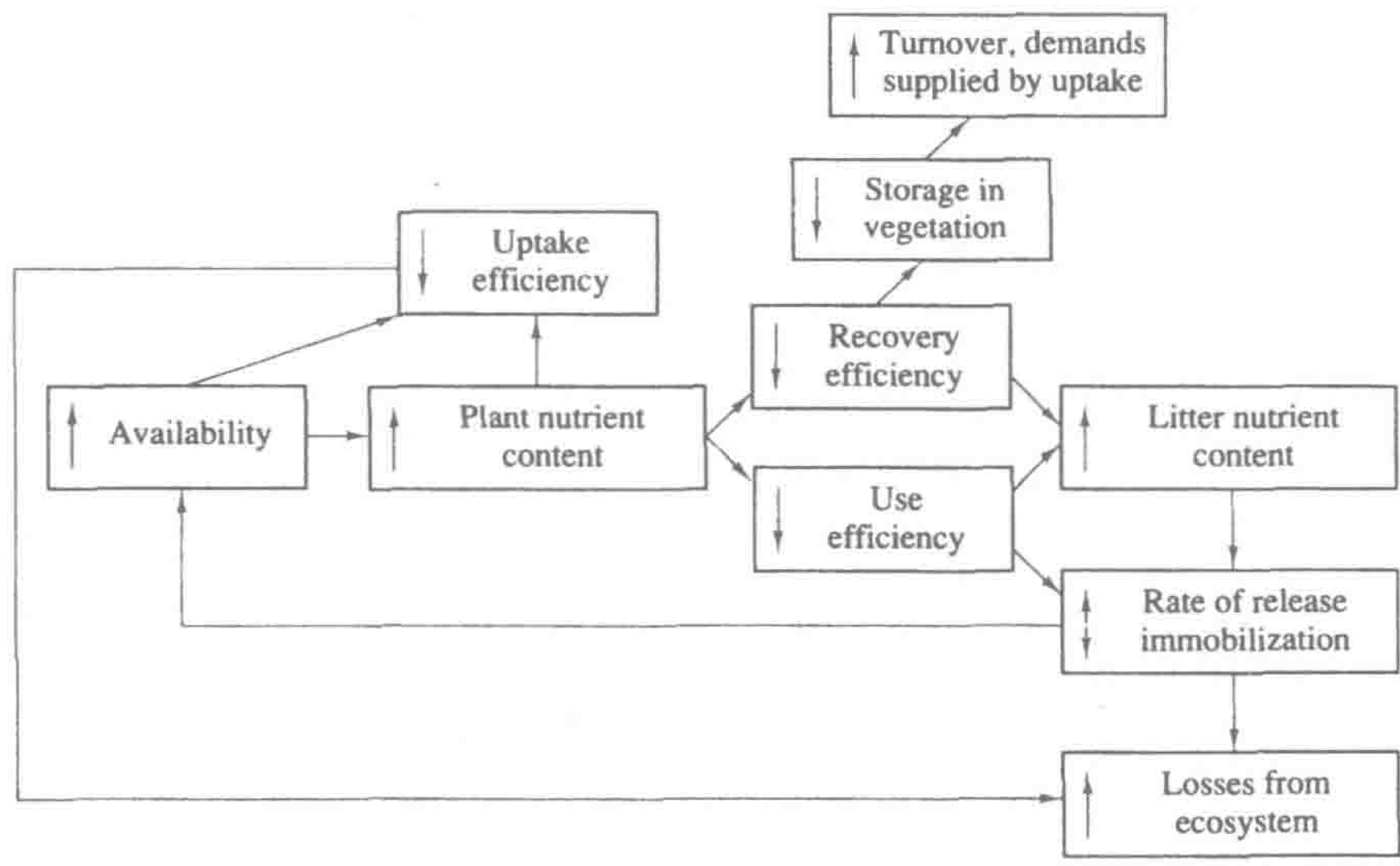


图 6.22 基于养分有效性变化的内部养分循环改变。

来源：Shaver and Melillo（1984），美国生态学学会授权使用。

图中文字：Availability：有效性；Plant nutrient content：植物养分含量；Uptake efficiency：吸收率；Turnover，demands supplied by uptake：吸收提供的周转量和需求量；Storage in vegetation：植物存储量；Recovery efficiency：回收率；Use efficiency：利用率；Litter nutrient content：凋落物养分含量；Rate of release：释放率；Immobilization：固定量；Losses from ecosystem：生态系统损失量。

生物地球化学在不同尺度下调控着植被的分布和特性。植被洲际分布（如针叶林广泛分布于北方）可能与常绿植物在养分贫瘠土壤具有较高的养分利用率有关。土壤性质对区域植被分布的作用常见于干旱和半干旱气候下热液蚀变的贫瘠土壤上常绿植被分布（图 6.23）。例如，Robertson 等（1988）在美国密歇根州一研究地发现的土壤性质小尺度空间异质性，与陆地植物群落多样性维持有关（Tilman 1985），一些研究表明当地土壤性质对林地和草地草本植物分布与多样性极为重要（Snaydon 1962，Pigott and Taylor 1964，Lechowicz and Bell 1991，John et al. 2007）。施肥会降低植物群落的物种多样性（Huenneke et al. 1990，Wedin and Tilman 1996，Stevens et al. 2006，Cleland and Harpole 2010）。

系统内循环各个组成间相互联结使得陆地生物地球化学的综合指标可能来自于某一单个组分的测定，如叶冠的化学性质（Matson et al. 1994）。Wessman 等（1988b）在实验室首先分析了叶反射光谱，研发出用于林冠遥感的单一指标。他们的数据表明，红



图 6.23　美国内华达州大盆地沙漠酸性、贫瘠、热液蚀变安山岩上美国黄松（*Pinus ponderosa*）和美国黑松（*Pinus jeffreyi*）林，邻近三齿艾（*Artemisia tridentata*）生长的土壤 pH 和磷有效性较高。
来源：Schlesinger et al（1989），Gallardo and Schlesinger（1996）

外反射光谱测定的叶氮和木质素含量与传统实验室分析方法显著相关。现在一些研究就利用卫星测定的反射光谱来表征林冠性质（Martin and Aber 1997，Asner and Vitousek 2005，Kokaly et al. 2009，Ollinger 2011）。

在美国新罕布什尔州白山山脉，遥感监测显示林地生产力与林冠含氮量相关（图 6.24，Ollinger and Smith 2005，Ollinger et al. 2008），叶 C/N 比值的空间变异可作为养分系统内循环的简单指标（Ollinger et al. 2002）。已知凋落物降解取决于其木质素和氮含量（图 6.11），因此，林冠遥感监测表征使得不同植物群落养分循环的区域比较研究成为可能（Myrold et al. 1989）。在美国威斯康星林地中，遥感飞机测得的林冠木质素含量与土壤氮矿化作用高度相关（Wessman et al. 1988b，Pastor et al. 1984）。这些研究结果再次证实了植被与土壤间的关联，如图 6.22 所示。

不同模型证明了陆地生物地球化学中植物与土壤过程间的其他关联。由于固氮细菌依赖有机碳和有效磷的供应，Walker 和 Adams（1985）认为在土壤发育过程中有效态磷水平是陆地生态系统净初级生产力的第一决定因素。他们以土壤有机碳水平作为陆地生态系统生产力指标，在土壤发育中期有机碳含量达到峰值，之后由于磷不断与次生土壤矿物发生沉积失效，有机碳含量逐渐下降（图 4.11）。在土壤发育过程中，模型和观测到的磷对净初级生产力（NPP）抑制作用是一致的（Chardwick et al. 1999，Richardson et al. 2004）。

许多学者在不同生态系统中验证了 Walker 和 Adams（1958）的假设。Tiessen 等（1984）对 8 个不同土类 168 个土壤样品分析后发现有效态磷解释了 24%的有机碳变异。Roberts 等（1985）在加拿大萨斯科彻温省多个草地发现重碳酸盐可提取态磷与有机碳含量有相似的关系。Raghubanshi（1992）在印度干旱热带林地发现土壤磷与有机质、土壤氮和氮矿化作用强度高度相关。因此，土壤有效磷至少解释了部分（不是全部）的来自植被生产力的土壤有机碳变异性。在土壤发育前期，当土壤有机磷和碳逐渐积累时，磷和碳的

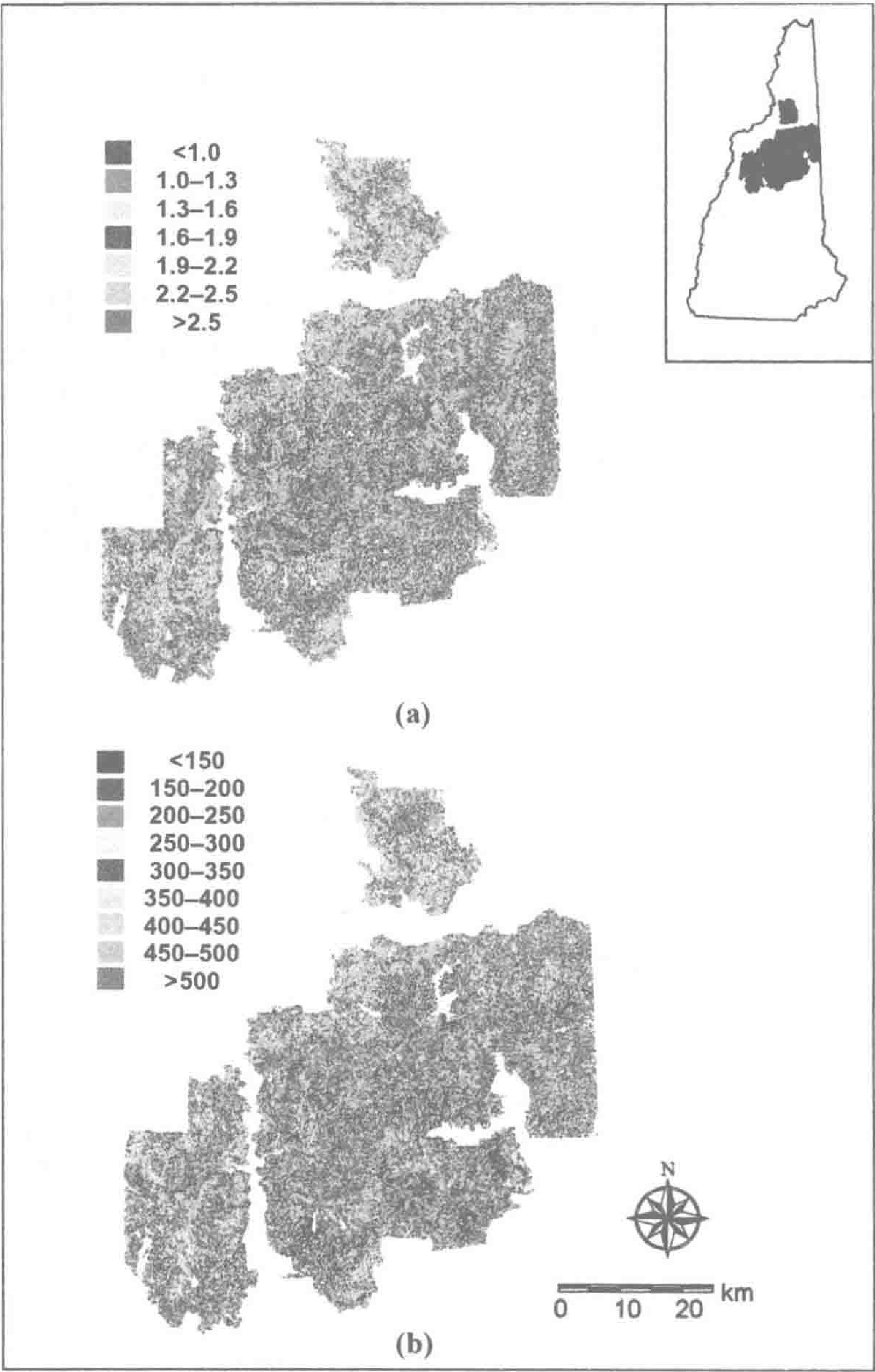


图 6.24　美国新罕布什尔州中部林冠氮含量和林地木质产量的空间变异（根据 AVIRIS 卫星估算）。(a) 整个林冠层氮含量（%），(b) 地上部分木质生物量产量（$g·m^{-2}·yr^{-1}$）

来源：Smith et al.（2002），美国生态学学会授权使用。

关系最密切。在土壤发育过程中有机磷的重要性增加，植被通过分泌磷酸酶，与土壤磷库相互作用调控磷的矿化作用。

Parton 等（1988）提出了草地生态系统耦合碳、氮、磷、硫循环的模型。碳流过程见图 6.25。氮循环子模型与其有相同结构，因为模型假设大部分氮与碳直接键合为氨基基团（McGill and Cole 1981）。在碳呼吸过程中，当碳氮比达到一定阈值时，木质素控制了降解作用，而氮来自土壤库矿化作用。磷有效性受 C/P 比值调控的有机磷库矿化作用和地球化学过程调控的无机态磷有效性控制（图 6.19），据此优化了 Cole 等（1977）

首先提出的模型。然而，与氮不同的是，植物组织和土壤有机质 C/P 比值与磷有效性关系不够密切。

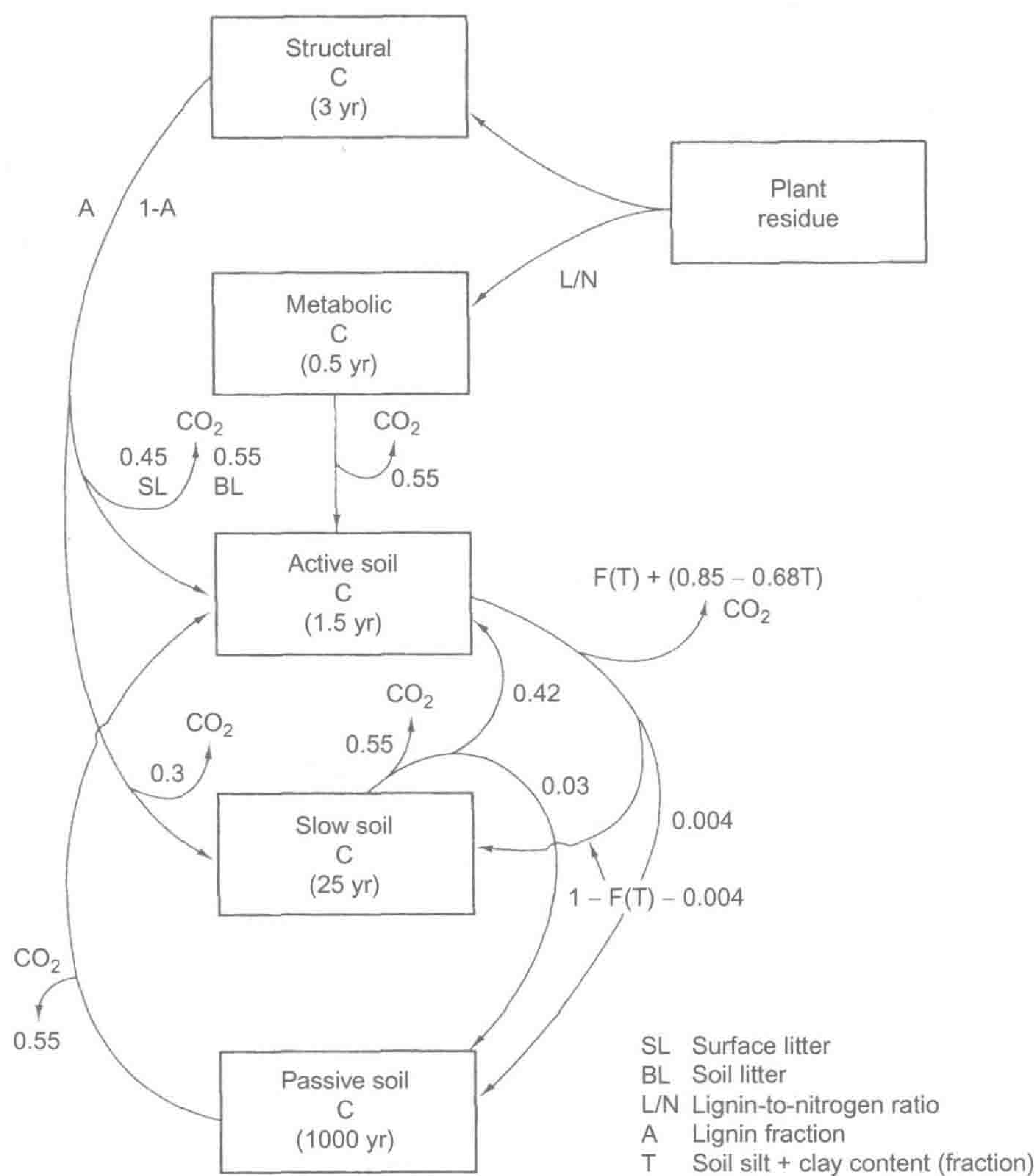


图 6.25　CENTURY 模型中碳流示意图。各途径的碳流动量显示为一个组分，括号中为库的周转时间。
来源：Parton et al.（1988），Springer 出版社授权使用。
图中文字：Surface litter：地表凋落物；Soil litter：土壤凋落物；Lignin-to-nitrogen ratio：木质素/氮比值；Lignin fraction：木质素组分；Soil silt + clay content（fraction）：土壤粉粒+粘粒含量（组分）；Structural C：结构碳；Plant residue：植物残留物；Metabolic C：代谢碳；Active soil C：活性土壤碳；Slow soil C：慢分解土壤碳；Passive soil C：惰性土壤碳。

完整的模型用于预测土壤发育过程的一万年间初级生产力与养分矿化作用模式（图 6.26）。在开始的 800 年间，净初级生产力和土壤有机质含量与磷有效性显著关联，之后植物产量与不断增加的土壤氮矿化作用相关。在一万年期间有机磷含量持续增加。在模拟自然土壤对耕作活动的响应时，模型预测到土壤有机碳和氮自然含量耦合下降，而磷下降相对较小。模型可由 Tiessen 等（1982）的数据得以验证，在加拿大萨斯科彻温省一块耕种 90 年的粉砂壤土中，碳下降 51%、氮下降 44%，但磷仅下降 30%。

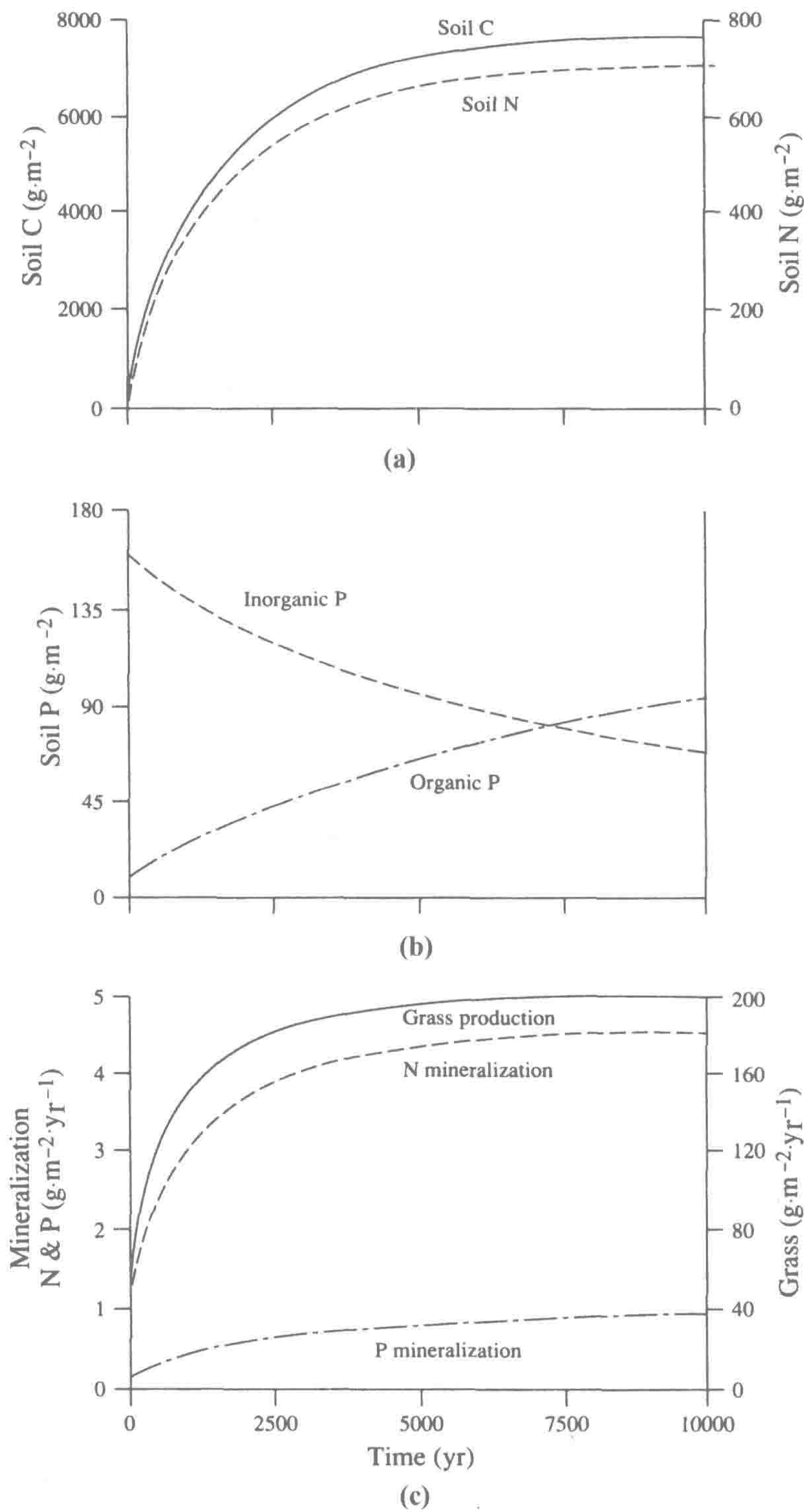


图 6.26　CENTURE 模型对草原 10 000 年土壤发育过程中土壤碳、氮、磷预测结果。
来源：Parton et al.（1988），Springer 授权使用。

推荐阅读

Aber, J.D., and J.M. Melillo. 2001. *Terrestrial Ecosystems*. Academic Press/Elsevier.
Agren, G.L. and F.G. Andersson. 2011. *Terrestrial Ecosystem Ecology*. Cambridge University Press.
Dobrovolsky, V.V. 1994. *Biogeochemistry of the World's Land*. CRC Press.
Johnson, D.W., and S.E. Lindberg (Eds.). 1992. *Atmospheric Deposition and Nutrient Cycling*. Springer-Verlag.
Likens, G.E., and F.H. Bormann. 1995. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*, second ed. Springer-Verlag.
Marschner, P., and Z. Rengel (Eds.). 2007. *Soil Biology: Nutrient Cycling in Terrestrial Ecosystems*. Springer-Verlag.
Paul, E.A. 2007. *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*, third ed. Academic Press/Elsevier.
Sterner, R.W., and J.J. Elser. 2002. *Ecological Stoichiometry*. Princeton University Press.
Vitousek, P.M. 2004. *Nutrient Cycling and Limitation*. Princeton University Press.
Wolfe, D.W. 2001. *Tales from the Underground*. Perseus.

习题

6.1 对于黑麦草来说（表 6.2），植物吸收 NH_4^+/NO_3^- 比值为多少时，根区土壤酸度不会变化？

6.2 应用常绿阔叶灌木林地的数据（表 6.4），计算每一种元素的养分利用率（NPP/单位养分吸收量）。解释一下为什么在这一灌木林地养分利用率不同于林地（表 6.6）。

6.3 请问碳粒陨星、地球地壳、陆地植物和陆地动物的 C/N 比值？与生物圈氮有效性有什么关系？

6.4 如果全球陆地净初级生产力为 60×10^{15} g C·yr^{-1}、植物平均 C/N 比值为 100，请问每年微生物硝化作用消耗氧气的最大量？

6.5 假设林地土壤含有 8000 kg N·hm^{-2}、每年矿化 80 kg N·hm^{-2}·yr^{-1}，一半被硝化并损失。矿化作用过程中同位素分馏作用很小，但是在硝化作用过程中 ^{14}N 分子反应速率比 ^{15}N 分子快 1.035 倍。假设土壤没有新的输入，一年后土壤库中 δ^{15}N 丰度是多少？

CHAPTER 7

第7章 湿地生态系统

提 纲

7.1 引 言

水生与陆地生态系统在水文学相对重要性上的差异是两者生物地球化学不同的关键因子。在陆地生态系统中，水分直接限制自养型和异养型微生物活性。水生生态系统拥有丰沛的水分，水文学起着其他基础作用。首先，氧在水中的扩散速度比在空气中慢10 000倍，水分通过限制氧供给间接限制生物地球化学活性。由于水生生态系统许多区域氧消耗速率超过供给速率，因此，在湿地、湖泊、河流、海洋的大部分沉积物呈厌氧状况。适应有限氧供给的植物和微生物调控着水生生态系统的生物地球化学循环。其次，由于处于地表水富集或地下水露头的低洼地区，水生生态系统汇聚了来自周边陆地集水区的物质输入。



图 7.1　全球湿地分布。

来源：Lehner and Doll（2004）

图中文字：Lake：湖泊；Reservoir：水库；River：河流；Freshwater Marsh，Floodplain：淡水沼泽和河漫滩；Swamp Forest，Flooded Forest：沼泽林地、淹水林地；Coastal Wetland：滨海湿地；Pan，Brackish/Saline Wetland：咸水/海水湿地；Bog，Fen，Mire：沼泽；Intermittent Wetland/Lake：间歇性湿地/湖泊；Wetland：湿地；Wetland Complex：湿地混合体。

来自陆地生态系统的这些补充物质重要性很大程度上取决于岸线长短与生态系统容量的比例。在众多水生生态系统中，这些外源搬运而来的能量和元素输入超过了包括沉降、光合作用或者固定作用等原位输入，使得多数（可能绝大多数）水生生态系统的生物地球化学循环是净异养性的，或依赖于周边陆地生态系统提供其年需求量的绝大部分有机质和必需元素。

多数水生生态系统的向陆边界非常难确定，应用遥感技术甚至更难。因此所有湿地面积估算都具有不确定性。改良遥感技术将更精细地估算水生系统面积和水生生态系统对全球生物地球化学循环的贡献。全球湖泊、河流、湿地的分布现状详见图 7.1 和表 7.1。

虽然湿地有非常多的类型，但所有的湿地都有其独特的水文学、植被、土壤等特征。湿地每年至少有部分时间被水淹没或水位到达近地表面；因此形成间歇性或永久厌氧的水渍土[①]。能在水饱和土壤中生长的水生植物是湿地植被的优势物种。全球湿地面积估算的变异性很大，约为 5.3×10^6~12.8×10^6 km^2，这决定于所应用湿地定义的严格性（Matthews and Fung 1987，Aselmann and Crutzen 1989，Lehner and Doll 2004，Mitsch and Gosselink 2007）。湿地面积比例相对较小，但湿地在全球碳循环中起着重要的作用。在一定条件下，湿地是任何生态系统类型中平均生产力最大的生态系统（1300 g C·m^{-2}·yr^{-1}，Houghton and Skole 1990）。湿地贡献了 7%~15 %的全球陆地生产力，并储存了全球一半以上的土壤碳（仅泥炭湿地已超过全球土壤碳储量的 50 %以上）（Gorham 1991，Eswaran et al. 1993，Roulet 2000，Tarnocai et al. 2009）。作为全球土壤碳汇的湿地重要性则被其是全球温室气体甲烷的主要来源所抵消，其排放量占全球甲烷排放的 20%~33%（表 11.2，Bousquet et al. 2006，Bloom et al. 2010，Ringeval et al. 2010）。

① 在足够长的间歇性或持续水饱和条件下，地表层发育成厌氧状态形成的土壤。

表 7.1 全球内陆水体的空间面积估算

类别	全球面积	
	$\times 10^3 km^2$	%
1. 湖泊	2 428	1.8
2. 水库	251	0.2
3. 河流	360	0.3
4. 淡水沼泽、河漫滩	2 529	1.9
5. 沼泽林地、淹水林地	1165	0.9
6. 滨海湿地	660	0.5
7. 咸水/海水湿地	435	0.3
8. 沼泽	708	0.5
9. 间隙性湿地/湖泊	690	0.5
10. 湿地混合体		
50%~100%湿地	882~1 764	0.7~1.3
25%~50%湿地	790~1 580	0.6~1.2
0~25%湿地	0~228	0~0.2
湖泊和水库小计（1~3）	2679	2.0
湿地小计（4~10）	8 219~10 119	6.2~7.6

注：在本表计算中假设全球陆地面积（不包括南极和冰盖陵林兰岛）为 1.33 亿 km^2。
来源：数据来自 Lelmer and Doll（2004）

湿地提供了理想条件供反硝化作用去除活性氮（Jordan et al. 2011），并将氮和磷固定在有机质中（Reddy et al. 1999）。同时，湿地是下游和滨海生态系统水溶性有机质（和有机养分）的重要来源（Schiff et al. 1998，Pellerin et al. 2004，Harrison et al. 2005）。虽然湿地具有很强烈的反硝化作用，尚没有对湿地释放 N_2O 的全球贡献有较好的估算，一般认为湿地释放 N_2O 量远少于旱地土壤（Bridgham et al. 2006，Mitsch and Gosselin 2007，Schlesinger 2009）。

增强的反硝化作用、产甲烷作用、土壤碳储存等都源于湿地沉积物缺氧环境。大多数陆地生态系统以好氧氧化途径（$CH_2O+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O$）主导有机物降解作用，而在淹水土壤中微生物须通过不同的厌氧代谢途径从有机质获得能量。在湿土和沉积物中，微生物耗氧量常超过扩散而来的氧气。没有氧，微生物不能通过氧化磷酸化作用分解有机聚合物生成 CO_2，必须依靠替代电子受体 NO_3^-、Fe^{3+}、Mn^{4+}、SO_4^{2-}，或者在强还原条件下依靠厌氧发酵产物如醋酸根或 CO_2。很多这些原始代谢途径在地球蓄氧前就已进化（第 2 章），现在仍然主导着厌氧湿地沉积物的生物地球化学。这些途径产生的能量要小于好氧呼吸作用，且替代电子受体供给经常受限，使湿地降解效率极度下降，最后导致有机质大量积累。纵观地质年代尺度，石炭纪湿地积累的有机碎屑被埋藏和矿化后形成了现代的煤矿（Cross and Phillips 1990，McCabe 2009）。

7.2 湿地类型

大量的湿地类型可以通过其水文和物理性质来区分，这些性质共同调控生物地球化

学循环，并决定湿地是如何影响集水区输出化学物质的形态、时长和数量的（Brisnon 1993）。在这一系列因素中最重要的是水滞留时间、湿地和区域河流或地下水的连接程度，以及淹水频率、强度和时长。湿地也可根据其土壤和植被来表征，两者都影响着湿地水文。

7.2.1　湿地水文学

水进入湿地的途径包括降水、溪流流入、近表层侧渗和与深层地下水交换；而水流出湿地的途径包括地下水回灌、地表溢流和蒸散作用（图 7.2）。

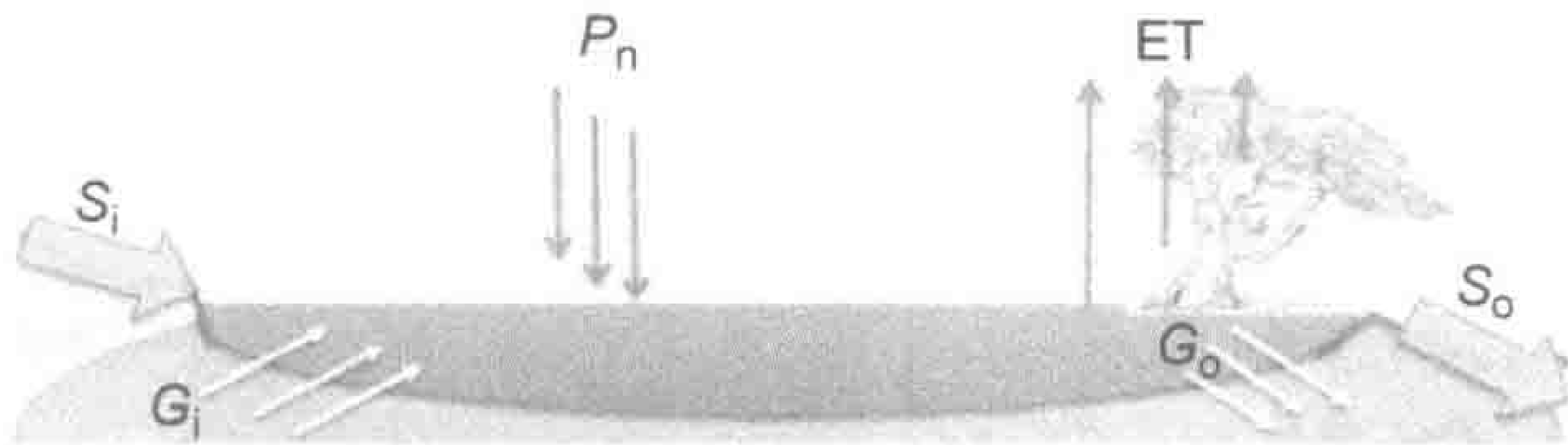


图 7.2　一湿地的水收支。

图中文字：P_n：降水输入；ET：蒸散损失；S：地表水；G：地下水。下角标 i：输入；下角标 o：输出。

$$湿地体积=水输入量（P_n + S_i + G_i）- 水输出量（ET - G_o – S_o） \quad (7.1)$$

式中，湿地水滞留时间（MRT）为湿地体积（V）除以水体总输入量或者输出量（MRT = V/ 输入 或者 V/ 输出）[①]。因为降水和蒸散作用是湿地唯一的水交换模式，湿地一般具有较长的水滞留时间；有时湿地也被认为是一个封闭的系统，因为元素的系统内循环率要远大于其跨系统交换。相反，由径流和溢流调控水收支的湿地被认为是开放系统，因为水滞留时间短，流经系统的物质通量可能接近或者超过养分的系统内周转。水滞留时间最终限制生物改变流经湿地水组成的能力。

湿地与其集水区的水文连接程度不仅影响重要生物地球化学元素来源，而且影响这些元素的组成，进一步影响更大集水区尺度的生物地球化学模式。比较北部泥炭湿地和河滨湿地具有指导性意义。高纬度地区大片泥炭湿地为水文独立的湿地，即所谓的“雨养型沼泽”(ombrotrophic bog) [②]，其全部或者大部分水来自降水（Groham 1957)。相反，湿地与众多河流交错，被短期淹没时伴随着大量的沉积物沉积和侵蚀，因此，经历了与周边地表水体的主动生物地球化学交换。

正如年降雨量和降雨时长是陆地生态系统植被组成及生产力的主要决定因素一样，湿地年积水期定义了其生物和生物化学性质特征（Brinson 1993)。湿地积水期描述了典型年份淹水水深、时长和频率（图 7.3)。一些湿地是永久性淹水的，而一些湿地从来没有地表积水。湿地淹水的周期性和可预测性是千变万化的，有些湿地季节性淹水而有些湿地仅仅在暴雨时淹水。受月球引力潮水影响的湿地是可以预测其昼夜淹水频率的，而在低洼滨海平原风暴潮导致湿地动态的不可预测淹水。淹水时长和强度引起湿地沉积物土壤氧有效性的时间变异，并因此强烈影响湿地植被。间隙性洪水也会向湿地输送来自旱地和上游生态系统的重要物质（如养分），补偿湿地生产力和食物网（Brinson et al.

---

① 见第 3 章脚注 1。

② Ombrotrophic 字面上翻译为“雨养的”，是一描述植被依赖大气沉降养分的术语。

1981，Megonigal et al. 1997）。

盐度值得受到重视。与海洋或内陆盐湖相接的湿地间隙性或长期含高浓度海盐。盐沼湿地的盐度在一次潮汐周期下可以有从淡水到全海水盐度的变化，而更多的内陆滨海湿地只有在极少的干旱期或飓风引起风暴潮时才有盐水入侵。只有很少几种草本植物能够适应在全海水盐度下生长，因为盐水高离子强度使得植物难以维持渗透压平衡。

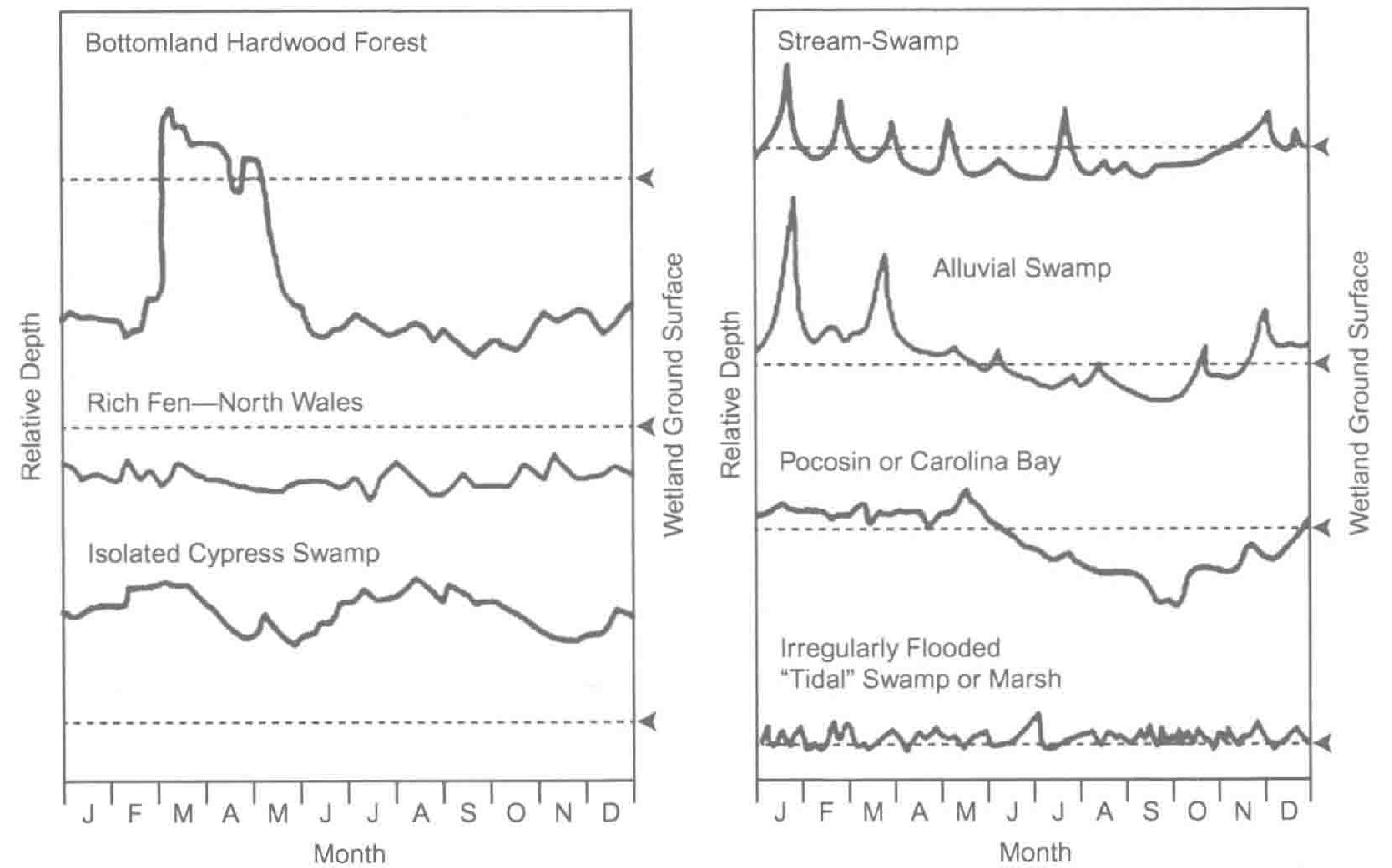


图 7.3 湿地积水期比较。注意淹水周期和频率在不同湿地间变化很大。河滩地阔叶林湿地（Bottomland Hardwood Forest）与卡罗莱纳湾（Pocosin or Carolina Bay）是季节性淹水，而水文独立的柏树沼泽（Isolated Cypress Swamp）则是永久性淹水。相反，图中所示近河流湿地［如河流沼泽（Stream Swamp）和冲积沼泽（Alluvial Swamp）］是周期性淹水或者洪水。潮汐沼泽（Tidal Marshes）淹水和排水呈日变化，而其他沼泽化湿地则从来不见地表水。

来源：Brinson（1993），Springer 授权使用。

7.2.2 湿地土壤

通常，湿地土壤可以分为三大类：

（1）土壤表面永久性淹水；

（2）水饱和土壤其水位接近或略低于土壤表面；

（3）水位长期低于土壤表面。

氧在水饱和湿地土壤中的向下扩散距离不会超过水面下几个毫米，各厌氧代谢途径产生的还原物质和微量气体（N_2O、H_2S、CH_4）可能在土壤中高浓度累积。由于土壤中铁氧化物呈红色、还原性铁呈灰色，因此铁可以作为野外还原条件的简单识别指标（Megonigal et al. 1995）。具有还原铁的土层被称为潜育层（图 7.4）。水饱和湿地土壤由

50%体积的固体和 50%的水组成，而旱地土壤有 25%体积是充气孔隙。旱地土壤只有在团聚体内部一般呈厌氧状（第 6 章），并且土壤和大气间气体扩散通畅。湿地土壤经排水后转变为旱地土壤。全球湿地损失主要是因农业需求将水饱和沉积物经排水转变为农用地。

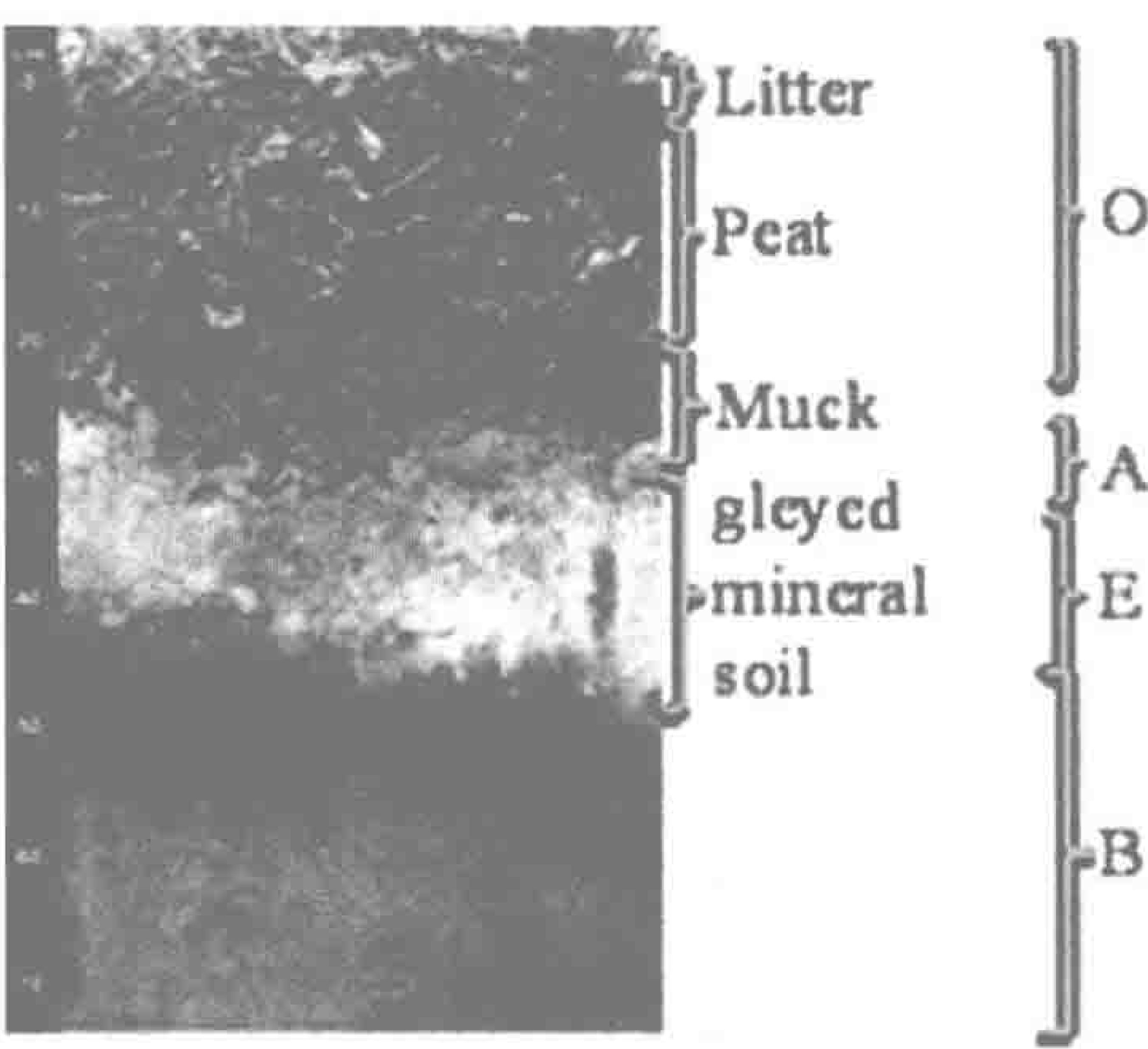


图 7.4 淹水土壤剖面，一层厚厚的暗色有机土层在灰白色（还原铁）的矿质土壤层上。传统灰土土层分层如右侧所示。有机层（O）在富含腐殖质的矿质土壤层（A）上，淋溶层（E）淋失了硅酸盐粘土、铁或铝，最下层是淀积层（B）。

来源：NRCS（2010）美国淹水土壤野外剖面，详见 www.nwo.usace.army. mil/html/od-rwy/ hydricsoils.pdf。

图中文字：Litter：凋落物；Peat：泥炭；Muck：有机土；gleyed mineral soil：灰化矿质土壤。

7.2.3 湿地植物

湿地是陆地-水体连续体的特殊交错系统，具有水饱和沉积物和充足的浅层地表水，维管束植物成为其优势植被。湿地优势自养植物和旱地植物一样需要光照与养分（第 6 章），并且需要克服水渍土壤低氧环境对根生长的限制。湿地优势自养植物包括了泥炭藓、莎草、芦苇、草、灌木、树等可适应湿地水分平衡和积水期的一系列植物。维管束植物在湿地生态系统中生存必须应对间歇性或持久性水饱和对其根组织的影响，这一生理挑战使得许多植物无法在湿地定植（Bailey-Serres and Voesenek 2008）。水饱和土壤中氧缺乏直接影响根代谢，导致根缺氧（Keeley 1979，Gibbs and Greenway 2003）。此外，厌氧沉积物中微生物产生一些代谢产物，对植物具有毒性[如 H_2SO_4 还原作用产生的 H_2S，式(2.12)]（Lamers et al.1998，Wang and Chapman 1999）。

湿地植物发育了一系列形态和生理特征以适应在水饱和沉积物中生长。一些湿地植物在间隙性低氧或无氧时期能在根部进行厌氧发酵（Keeley 1979，Gibbs and Greenway 2003），然而，有机化合物发酵代谢远不如好氧呼吸作用高效。许多湿地植物在皮层内有通气空间（通气组织，aerenchyma），使生长于沉积物中的根系与大气进行气体交换（Brix et al. 1992，Jackson and Armstrong 1999，图 7.5）。还有一些湿地植物，如落羽杉和滨海红树，发育有特殊的根通气结构（气腔囊，pneumatophores）用于与大气的气体交换（Kurz and Demaree 1934，Scholander et al. 1955）。

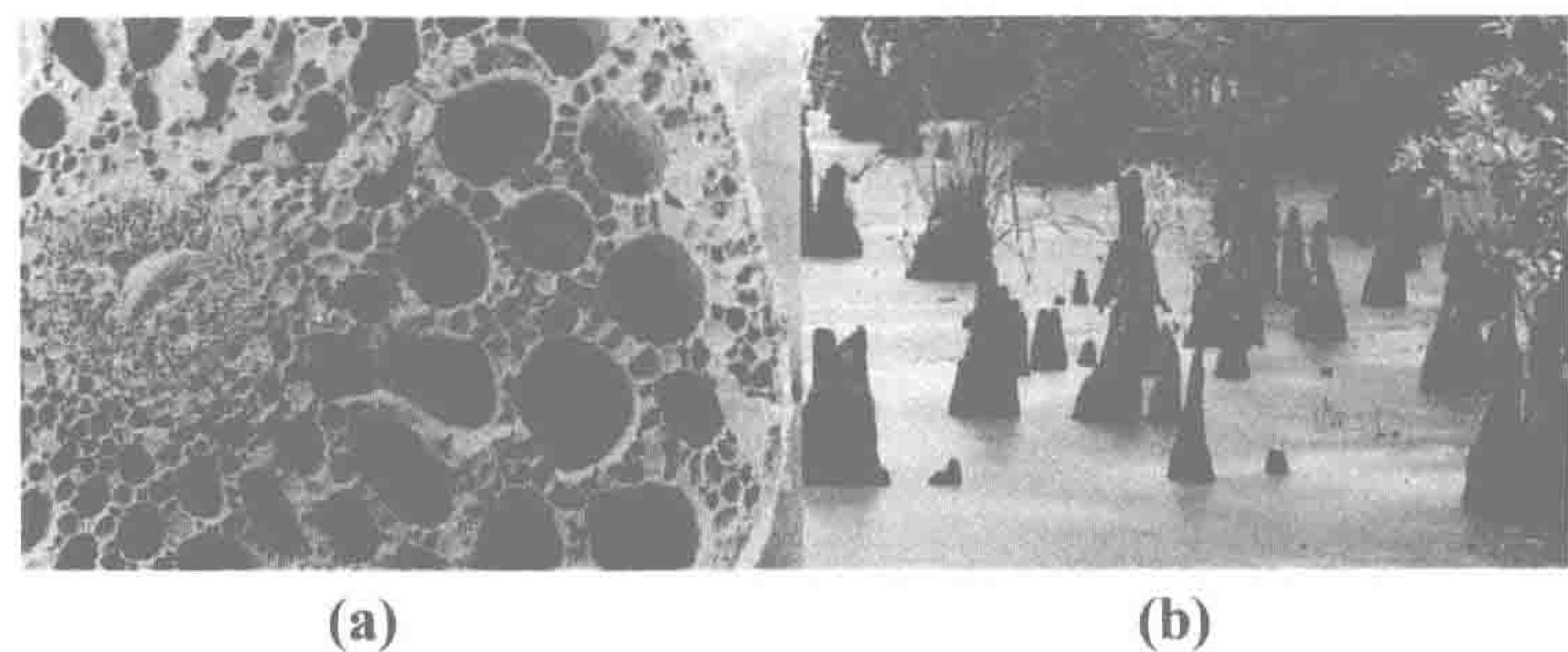


图 7.5 （a）水生植物菹（*Potamageton*）茎横截面电子显微照片，（b）落羽杉根气囊腔照片。
来源：（a）Jackson and Armstrong（1999），（b）wikipedia.org

除了缓解植物氧胁迫外，根际与大气气体交换也能增加植物根周围湿地土壤氧含量（Wolf et al. 2007，Schmidt et al. 2010a），使淹水土壤微生物进行有氧代谢作用。很多湿地植物通气组织多寡决定于湿地淹水强度或淹水时长，表明这些特殊组织结构与一些生理学代价相关（Justin and Armstrong 1987）。这些生理上的适应机制使湿地植物得以在低氧或厌氧条件下生存，也改变着土壤氧有效性。一些植物只能在湿地生态系统中见到（即专性湿地植物），而其他植物能生长在更宽的水文条件下（兼性湿地植物），在湿地生态系统中较为常见。

7.3 湿地生态系统的生产力

挺水植物是多数湿地植被的优势群落，其净初级生产力一般通过收割或涡度相关法（eddy-covariance）估算（第 5 章）。湿地生态系统净初级生产力取决于养分供应（Brinson et al.1981，Brown 1981）。与陆地生态系统植被类型和生长状况可通过气候来预测不同的是，湿地生产力差异强烈地受土壤因素影响（Brinson 1993）。湿地积水期变化对生产力具有重要的影响，这是因为水饱和土壤的自养呼吸作用非常低效（详见前面小节的讨论），同时大部分养分被未降解的土壤有机质所扣留，土壤有效养分浓度低并且周转慢。间歇性土壤落干使得好氧微生物更快地进行养分矿化作用，因此较少淹水的区域具有更高的生产力（图 7.6）。

与旱地陆地生态系统被众多研究证明的初级生产力养分限制机制不同的是，湿地生态系统养分供应研究十分罕见（Bedford et al. 1999）。Venterink 等（2001）报道在 50 个湿地施肥试验中近一半试验的植物生物量显著受氮限制，8 个试验受磷限制，13 个试验则受氮和磷或者氮和钾的协同限制。在欧洲和加拿大大气氮沉降梯度下的湿地中，氮输入与维管束植物生物量增加和近地面苔藓生物量降低有关（Berendse et al. 2001，Turunen et al. 2004，Limpens et al. 2008）。在加拿大渥太华蓝卡（Mer Bleue）泥炭湿地一项为期 5 年施肥试验中，Bubier 等（2007）观测到施肥小区总地上部分植物生物量没有变化，但降低了净生态系统产量（net ecosystem production，NEP）。他们把这一相互矛盾的发现归于养分刺激了维管束植物生长，同时降低了苔藓的丰富度，尤其是泥炭藓，从而导致有机物质积累的减少。由于氮沉降、施肥或者排水引起氮周转增加导致的泥炭藓损失会实质性地减少泥炭的累积，因为替代植物品种往往比泥炭藓产生更多的凋落物和更高

的蒸散作用（van Breemen 1995）。

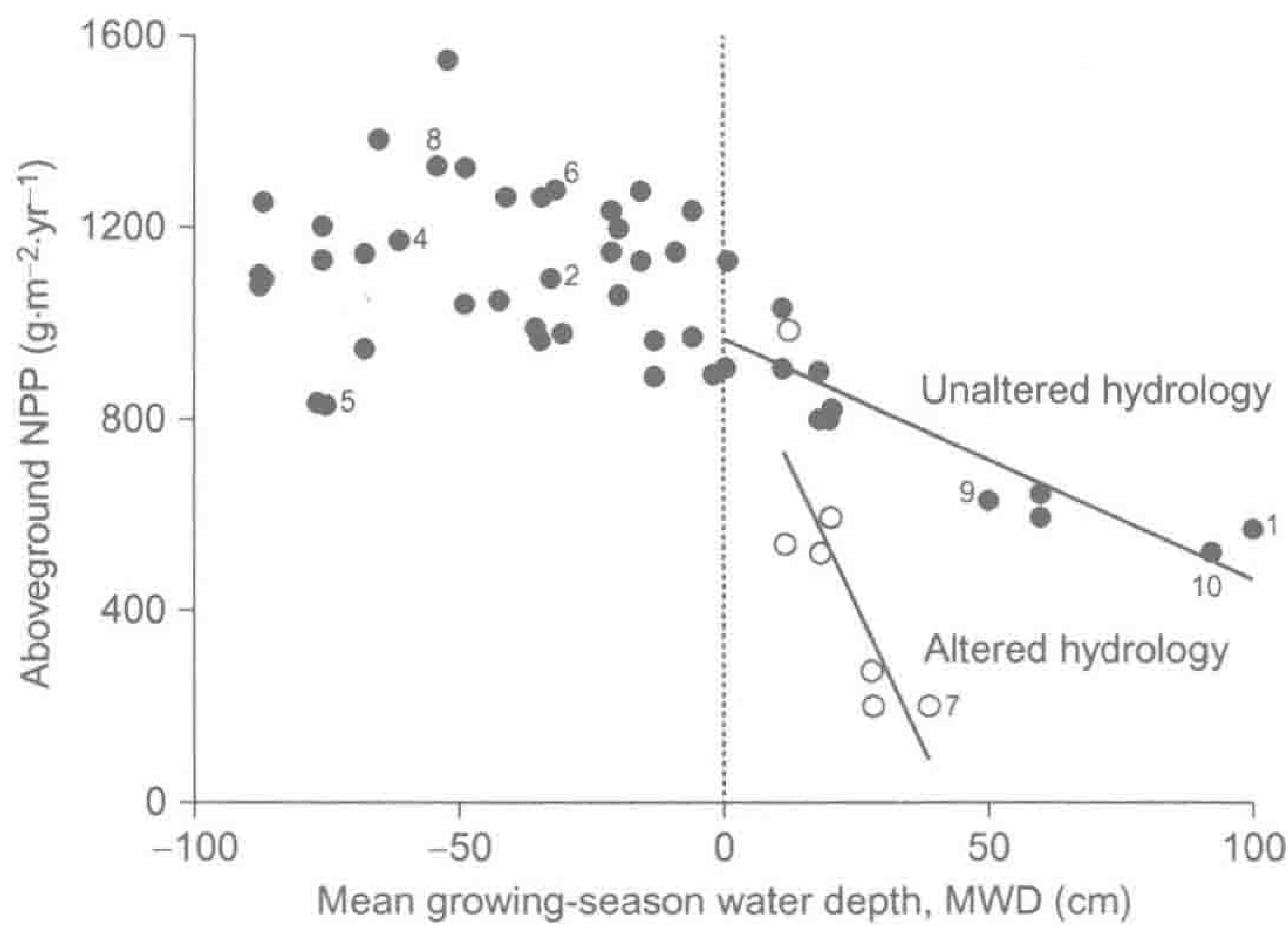


图 7.6 南部滨海湿地水位深度与地上部净初级生产力（NPP）呈负相关关系。修筑围堰保持永久淹水使得淹水效应更加明显（空白圈）。

来源：Megonigal et al.（1997），Springer 授权使用。

图中文字：Aboveground NPP：地上部分净初级生产力；Mean growing-season water depth：生长季平均水位深；Unaltered hydrology：未改变的水文条件；Altered hydrology：改变的水文条件。

如北半球高纬度地区广阔泥炭湿地这样的封闭湿地系统，植物生长和分解作用中通常氮和磷供应不足（Chapin et al.1978，Damman 1988）。在美国阿拉斯加州苔原，Chapin 等（1978）发现土壤有机质拥有 64%的生态系统总磷，平均滞留时间为 220 年，而土壤溶液有效磷仅占 0.3%总磷，滞留时间 10h。低温和高水位限制了苔原养分矿化作用（Marion and Black 1987），降解作用缓慢导致许多北方沼泽泥炭氮和磷呈净积累（Hemond 1983，Damman 1988，Urban et al. 1989a）。在一项施肥试验中，Shaver 和 Chapin（1986）发现生活在草丛冻原（tussock tundra，寒旱的贫瘠地带）的羊胡子草属（*Eriophorum vaginatum*）植物对氮响应要高于磷。北方湿地固氮作用速率非常高（Barsdate and Alexandder 1975，Waughman and Bellamy 1980，Schwintzer 1983）。一系列北极植物能同化低分子质量有机氮分子（Chapin et al. 1993，Nasholm et al. 1998），表明孤立封闭湿地氮限制普遍严重。

在水文开放湿地确定初级生产力限制因素更加困难，因为水文损失使施肥试验复杂化。湿地接受来自地表径流输入的大量磷和源自岩石风化的其他元素（Mitsch et al. 1979，Waughman 1980，Frangi and Lugo 1985）。在这些生态系统中，磷和硫被土壤有机质组成中的铁和铝所固定（Richardson 1985，Mowbray and Schlesinger 1988）。如果地表水和地下水输入进一步加大，净初级生产力更受氮和磷限制（Tilton 1978），这是因为大量的氮经反硝化作用损失，而磷被累积在土壤有机质中。众多湿地接纳了大量无机氮，包括来自化肥、污水径流或大气氮沉降等途径，足以改变其植物群落组成（Bedford et al. 1999）。

净初级生产力在养分丰富或养分高周转率的湿地系统最高。洪水程度、时长和周期较降水或温度对湿地生产力影响更大。排水可提高养分矿化作用从而促进湿地生产力。

北方湿地排水后植物生长和氮含量增加（图 7.7，Lieffers and Macdonald 1990，Westman and Laiho 2003，Choi et al. 2007，Turetsky et al. 2011）。洪水携带来自集水区大量养分补偿促进湿地生产力，但同时也抑制有机质矿化作用和促进 H_2S 生成，从而胁迫湿地植物生长。这种补偿-胁迫关系（Odum et al. 1979）不是湿地生态系统一般的水有效性与净初级生产力关系。在温带林地湿地的一次调查中，Megonnigal 等（1997）发现间歇性淹水湿地较持续淹水湿地具有更多的凋落物和净初级生产力（图 7.8），表明间歇性淹水使土壤有机会落干，促进降解作用和养分矿化作用。相反，一些研究表明流动淹水输送旱地集水区养分进入湿地林地中（Conner and Day 1976，Conner et al. 2011）。少数河漫滩林地湿地研究发现，在最湿润区域凋落物最高，但植物生长受淹水模式的影响尚没有清晰的证据（Clawson et al. 2001，Conner et al. 2011）。这些不一致的研究发现可能与淹水形式有关：静态淹水方式可抑制养分矿化作用从而降低生产力（Schlesinger 1978，Megonigal et al. 1997），而流动淹水方式则补充养分（Conner and Day 1976，Clawson et al. 2001）。

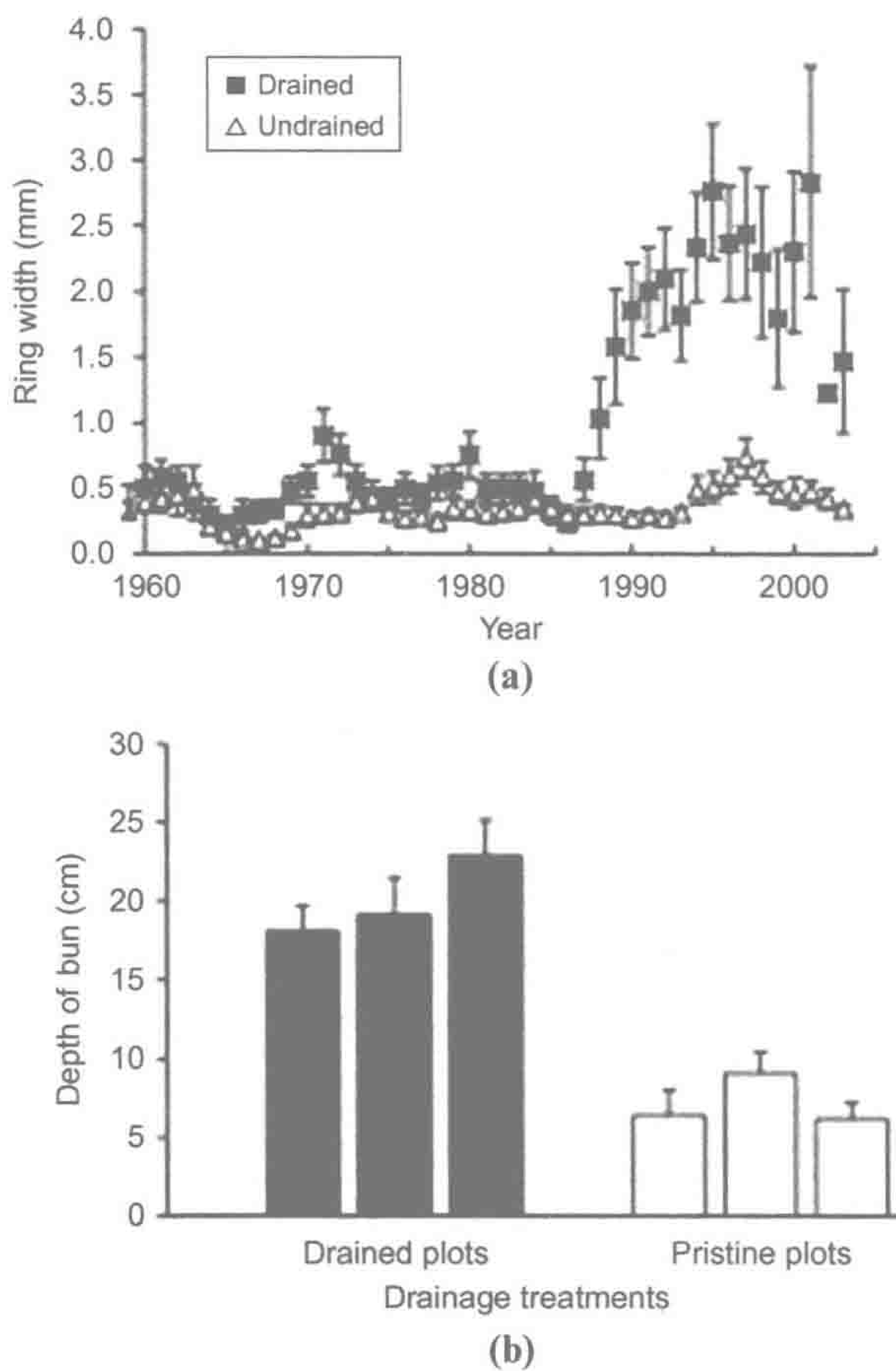


图 7.7 加拿大西部一高寒沼泽林地于 1986 年排水后泥炭碳累积速率通过增加树体生物量和凋落物（以树胸径增长测算）得以加倍（a），但也使排水后沼泽在火灾中更易大量损失碳（b）。2001 年的一场野火烧去了排水后沼泽 450 年积累的泥炭，而未排水沼泽仅损失了约 58 年来积累的泥炭。

来源：改自 Turetsky et al.（2011）

图中文字：Ring width：胸径宽度；Year：年；Drained：排水的；Undrained：未排水的；Depth of burn：燃烧深度；Drainage treatments：排水处理；Drained plots：排水小区；Pristine plots：原始小区（或未处理小区）。

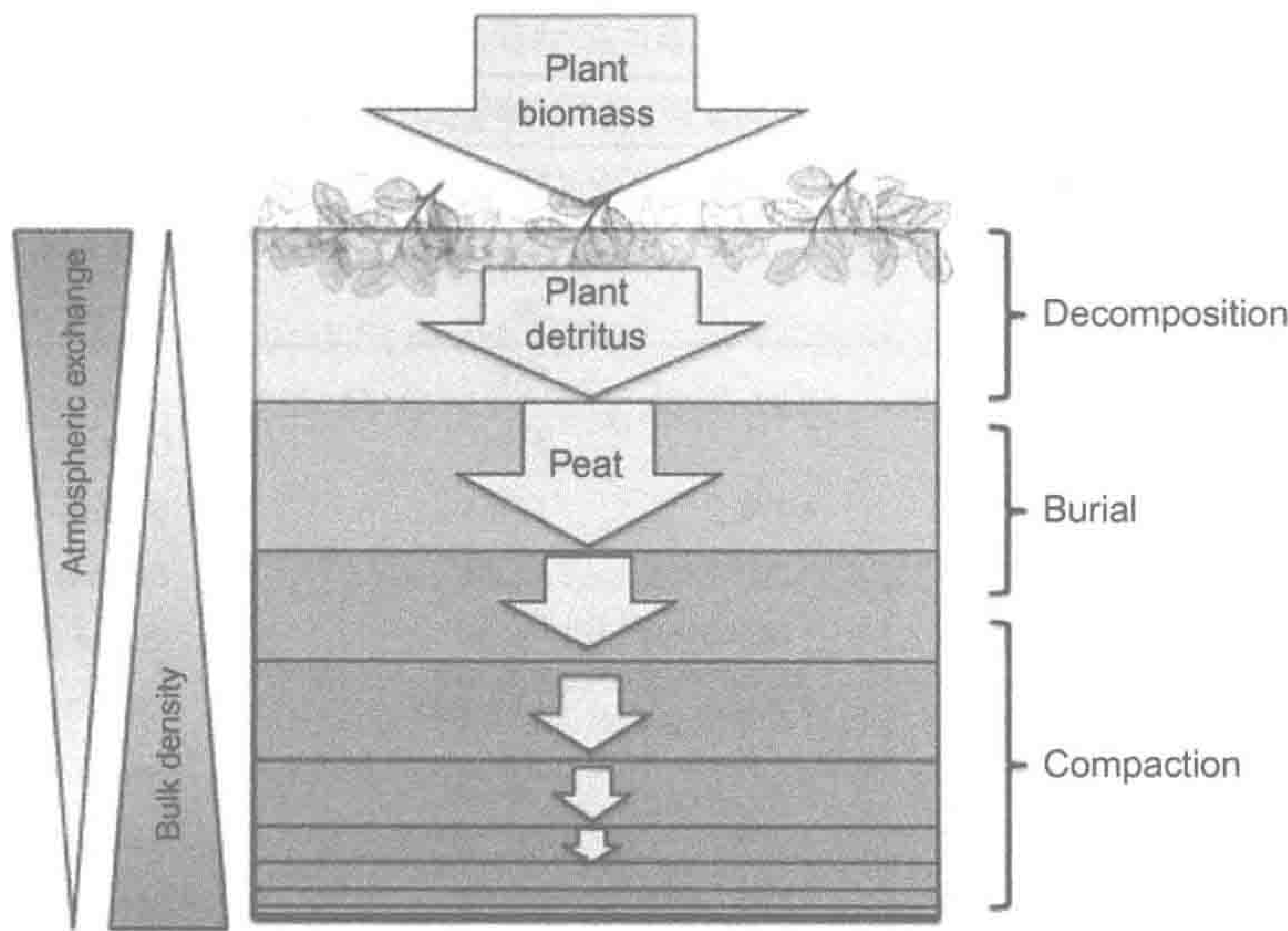


图 7.8 泥炭随时间累积与压实作用模型。由于氧扩散和多种电子受体供给，新鲜凋落物在土壤表层被快速降解。未完全降解的有机质被新输入凋落物掩埋，随着时间推移逐渐在土壤表层累积、压实。泥炭累积模型预测泥炭湿地最终达到一个稳态，即达到新生物量输入量与降解作用碳损失量平衡。

来源：Clymo（1984）

图中文字：Plant biomass：植物生物量；Plant detritus：植物碎屑；Peat：泥炭；Decomposition：降解作用；Burial：掩埋作用；Compaction：压实作用；Atmospheric exchange：大气交换作用；Bulk density：容重。

7.4 湿地有机质储存

降解作用在淹水饱和土壤中常被抑制，使得湿地初级生产量常大于降解作用，导致土壤有机质呈净积累。在数十年乃至上千年间，许多湿地积累了大量土壤有机质（表 7.2）。如果植物残留物还可以辨识的话，这些有机物质被称为泥炭。当降解作用释放碳，矿质部分相对比率增加，氧化作用使得土壤腐殖质变成无法辨认植物组织的暗色有机淤泥（图 7.4）。泥炭累积速率同时决定于上层氧化层和下层沉积层的降解速率。随着时间推进，老有机质层被埋藏并压实在新堆积的植物碎屑重量之下（图 7.7）。因水饱和和压实作用，随着深度增加，溶质运移和气体扩散变得缓慢。这非常有利于区别具有生物地球化学活性的、在最低水位以上的表层泥炭层（acrotelm）和厌氧状态的、持久水饱和的下层泥炭层（catotelm）。

泥炭生态系统是一种特殊类型的湿地，由植物凋落物渗入水饱和土壤形成，在这一低能耗环境中，物质累积不是通过沉积物沉积，而是由生物过程引起的（Gosselink and Turner 1978，Brinson et al. 1981）。Glymo（1984）提出了一个泥炭累积模型，预测当泥炭表面来自初级生产量的植物碎屑输入量和泥炭剖面中有机质降解作用损失达到平衡时，泥炭湿地最终会达到一个稳态。苔原和高寒林地地区水饱和土壤储存了约 50%的世界土壤总有机质（Tarnocai et al. 2009，Frolking et al. 2011）。自最后一次大陆冰川消失后，众多的这些生态系统开始累积土壤碳（Harden et al. 1992）。

湿地生态系统的独特之处在于具有丰富的、由微生物参与的厌氧代谢途径，为缺氧环境提供新陈代谢。湿地土壤排水（自然干旱或人为排水）使大量储存有机质被好氧微

表 7.2 不同湿地碳储量的比较

地理位置	湿地或植被类型	累积时长（yr）	累积速率（g C·m^{-2}·yr^{-1}）	参考文献
泥炭湿地			12~25	Malmer（1975）
全球湿地			20~140	Mita et al.（2005）
北美洲	泥炭湿地		29	Gorham（1991）
高寒湿地			8~80	
美国阿拉斯加/加拿大	泥炭湿地		8~61	Ovenden（1990）
美国阿拉斯加	云杉属、泥炭藓	4 790	11~61	Billings（1987）
俄罗斯	泥沼、沼泽	3 000~7 000	12~80	Botch et al.（1995）
加拿大马尼托巴湖	云杉属、泥炭藓	2 960~7 939	13~26	Reader and Stewart（1972）
加拿大西部	泥炭藓沼泽	9 000	13.6~34.9	Kuhry and Vitt（1966）
瑞典	沼泽		20~30	Armentano and Menges（1986）
美国阿拉斯加	白毛羊胡子草	7 000	27	Viereck（1966）
安大略湖	泥炭藓沼泽	5 300	30~32	Belyea and Warner（1996）
俄罗斯	西伯利亚泥沼	8 000~10 000	12.1~23.7	Turunen et al.（2001）
芬兰	泥沼		18.5	Turunen et al.（2002）
加拿大	蓝卡雨养沼泽	2 700	10~25	Roulet et al.（2007）
加拿大	23 个雨养沼泽	150	73 ± 17	Moore et al.（2005）
芬兰	795 个泥沼、沼泽	5 000	21	Clymo et al.（1998）
瑞典	Store Mosse 泥沼	5 000	14~72	Belyea and Warner（2004）
加拿大	大陆西部加拿大泥炭湿地	现代	19.4	Vitt et al.（2000）
温带湿地			17~317	
美国佐治亚州	羽杉和枫香林河漫滩湿地	100	107	Craft and Caesy（2000）
美国佐治亚州	低洼湿地	100	70	Craft and Caesy（2000）
美国威斯康星州	泥炭藓湿地	8 260	17~38	Kratz and DeWitt（1986）
美国马萨诸塞州	梭罗沼泽		90	Hemond（1980）
北美洲	大草原壶穴湿地保护区		83	Euliss et al.（2006）
美国俄亥俄州	人工湿地		180~190	Anderson and Mitsch（2006）
北美洲	修复大草原壶穴湿地		305	Euliss et al.（2006）
美国俄亥俄州	低洼湿地	42	317 ± 93	Bernal and Mitsch（2002）
美国俄亥俄州	河畔湿地	42	140 ± 16	Bernal and Mitsch（2002）
美国东部	循环淡水泥炭湿地	30	49 ± 11	Craft et al.（2008）
美国东部	酸性淡水泥炭湿地	30	88 ± 20	Craft et al.（2008）
亚热带湿地			70~387	
美国路易斯安那州	盐沼湿地		200~300	Hatton et al.（1983）
美国佛罗里达	莎草湿地	25~30	70~105	Craft and Richardson（1993）
佛罗里达大沼泽	莎草湿地		86~140	Reddy et al.（1993）
佛罗里达大沼泽	香蒲湿地		163~387	Reddy et al.（1993）
热带湿地			39~480	
亚马孙	低洼泥炭湿地	1 700~2 850	39~85	Lahteenoja et al.（2009）
肯尼亚	纸莎草湿地		160	Jones and Humphries（2002）
乌干达	纸莎草湿地		480	Saunders et al.（2007）
哥斯达黎加	潮湿热带湿地	42	255	Mitsch et al.（2010）
墨西哥	红树林		100	Twilley et al.（1992）
已有报道			8~480	

生物快速氧化（Armentano and Menges 1986，Turner 2004）。由此引起的土壤高程下降或下沉在英国、德国的内陆湿地和美国佛罗里达大沼泽中被固定在稳定地层的不能移动的标杆所记录。德国和英国湿地记录点，分别在过去 130 年和 150 年间土壤高程下降 4 m 以上（Heathwaite et al. 1990），而美国佛罗里达大沼泽土壤高程在 1924~1976 年间已下降超过 3 m（Stephens and Stewart 1976）。干涸湿地土壤有机质的快速氧化作用证明了大部分湿地沉积物储存的有机质不是难降解的。淹水土壤降解作用非常低是由于缺氧（图 7.9）。

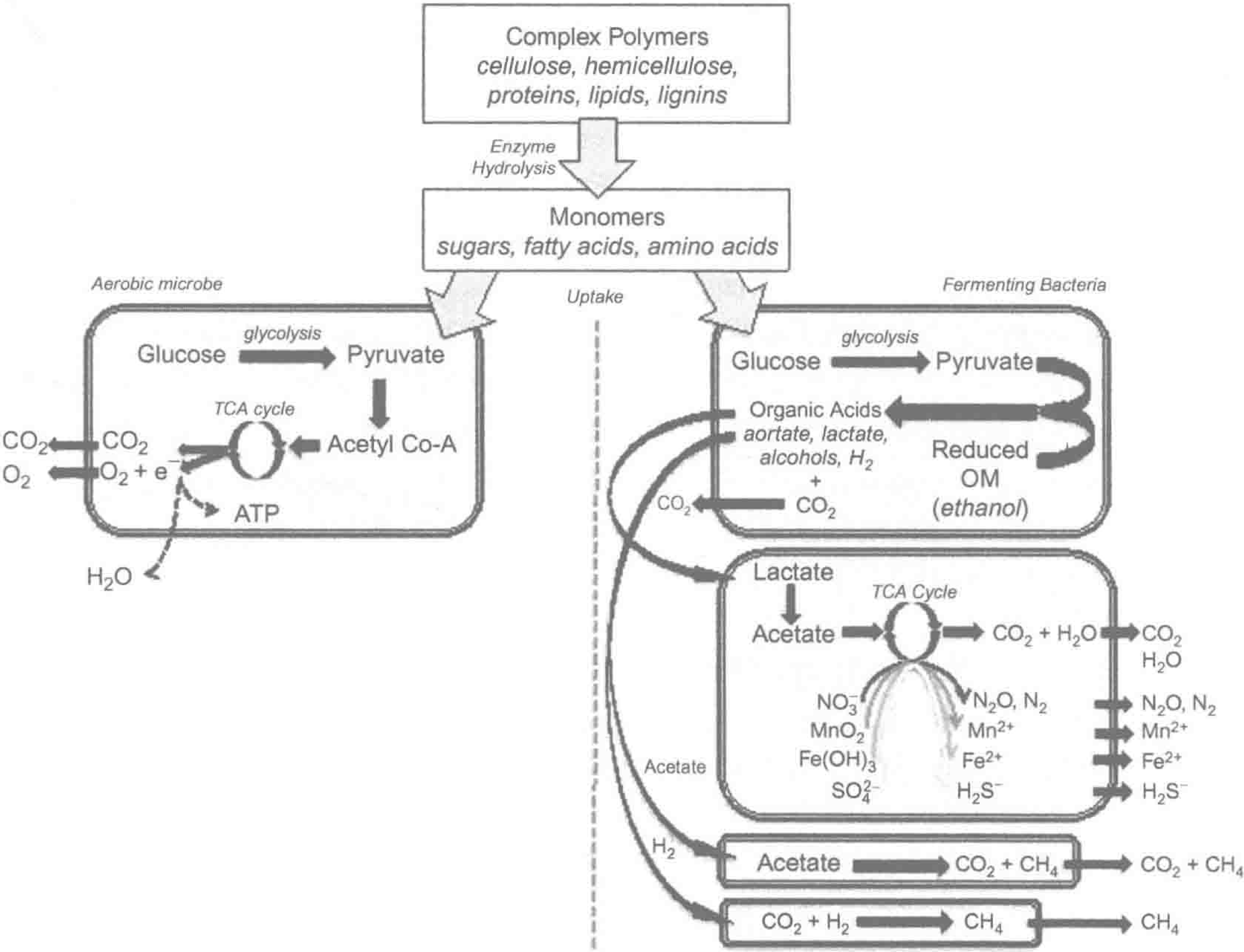


图 7.9　单一好氧呼吸作用途径和缺氧条件下多途径降解作用比较。

来源：受 Megonigal et al.（2003）、Reddy and DeLaune（2008）启发而绘制。

图中文字：Complex Polymers：复杂有机聚合物；cellulose：纤维素；hemicellulose：半纤维素；proteins：蛋白质；lipids：脂类；lignins：木质素；Enzyme Hydrolysis：酶水解作用；Monomers：有机单体；sugars：糖类；fatty acids：脂肪酸；amino acids：氨基酸；Aerobic microbe：好氧微生物；Glucose：葡萄糖；Pyruvate：丙酮酸；glycolysis：糖酵解作用；Acetyl Co-A：乙酰辅酶 A；TCA cycle：三羧酸循环；ATP：三磷酸腺苷；uptake：吸收；Fermenting Bacteria：发酵细菌；Organic Acids：有机酸；aortate（原文错误，应为 acetate）：乙酸；lactate：乳酸；alcohols：醇类；Reduced OM：还原态有机物；ethanol：乙醇；Acetate：乙酸。

为了理解降解作用的淹水抑制机制，我们必须比较厌氧呼吸和好氧呼吸机制及其产生的能量。两种降解作用途径都通过胞外酶将复杂有机聚合物大分子降解为有机单体。好氧呼吸将有机单体经糖酵解作用后再由三羧酸循环（Kreb's cycle）彻底降解成 CO_2。在好氧条件下，1 mol 葡萄糖经糖酵解产生 2 mol ATP，进一步通过三羧酸循环产生 36 mol

ATP（Madigan and Martinko 2006）。在缺氧条件下，这一反应停止在丙酮酸处，然后进行低产能的发酵代谢降解作用（图 7.9）。好氧呼吸作用将有机单体彻底降解为 CO_2，而发酵作用导致一系列有机酸和乙醇累积。发酵产物进一步利用 NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+}或 SO_4^{2-}代替 O_2 作为电子受体降解产生 CO_2，或经过进一步发酵产生 CH_4。这些厌氧呼吸作用途径产能较低，只能维持较小的微生物生物量，因而只能产生较低浓度的胞外酶（McLatchey and Reddy 1998）。

典型湿地生态系统降解作用低效存在两种机理性解释。直到最近认为，降解作用受限制主要是由于有机物质彻底降解过程所需的氧和替代电子受体的供应限制。最新的研究工作表明在降解作用初期存在酶限制作用（Limpens et al. 2008）。参与木质素和酚类化合物[①]降解的关键胞外酶——多酚氧化酶活性在低氧条件下显著降低，导致湿地沉积物中酚类化合物的累积（McLatchey and Reddy 1998，Freeman et al. 2001b）。高浓度的酚类化合物进一步抑制有机物质的降解作用（Appel 1993，Freeman et al. 2001b，Ye et al. 2012）。

当一种或多种替代电子受体充足时，土壤有机质降解速率受制于酶水解作用或酵解作用过程（Freeman et al. 2001b，Megonigal et al. 2003）。相反，当替代电子受体供应不足时，在沉积物再次获得氧或替代电子受体前酵解产物累积。湿地土壤有机质降解作用可以通过降低水位（促进氧气向深层土壤渗透）或增加替代电子受体供应来实现。氮沉降作用、氧化铁施用和来自酸雨或海水入侵增加的 SO_4^{2-}有效性已表明显著地增强了降解作用速率（van Bodegom et al. 2005，Bragazza et al. 2006，Gauci and Chapman 2006，Weston et al. 2006）。湿地沉积物降解作用一般在易降解有机质与众多潜在电子受体得以最大接触的可能的湿地表面最高。

7.5 水饱和沉积物微生物代谢作用

在一个具有大量有机质和所需氧化剂（O_2、NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}）的封闭水生系统中，我们可以很容易地给出一个氧化剂消耗顺序（表 7.3）。外源有机质（A）（产能）氧化作用首先与好氧呼吸作用（B）对应，接着是 NO_3^-呼吸作用（C），然后是 Mn^{4+}（D）、Fe^{3+}（E）、SO_4^{2-}（F）呼吸作用（表 7.3）。当这些氧化剂被消耗完后有机质残留时，我们可以检测到封闭系统中 CH_4 的累积。由于高产能代谢过程较低产能代谢过程具有优势，生物参与的化学反应顺序因此可得到预测（Stumm and Morgan 1996）。同样的反应顺序也可在湿地生态系统封闭体系中随淹水时间或土壤剖面深度观测到（图 7.10）。

表 7.3 列出了常见的氧化还原半反应和反应标准电势。标准电势单位为每摩尔电子转移量。因此，每个反应都以转移 1 mol 电子为基础。当标准电势（E^o）>0 时，反应按所书写的方式进行。当 E^o<0 时，反应则逆向进行。两个半反应间标准电势相差越大，其全反应所释放能量越大。常见的氧化还原反应自由能在 B 部分列出。这些自由能是应用式（7.2），根据 A 部分的 E^o 计算得到。表中以 CH_2O 代表有机物通式。不同有机物的实际自由能产生可与“通用式”CH_2O 不同，并且差异可能很大的，尤其在厌氧过程中所涉及的含碳物质与 CH_2O 具有不同的氧化状态。

---

① 酚类化合物是一类由羟基直接结合的芳香碳水化合物。在湿地中，水溶性腐殖酸是酚类化合物的较大组分。

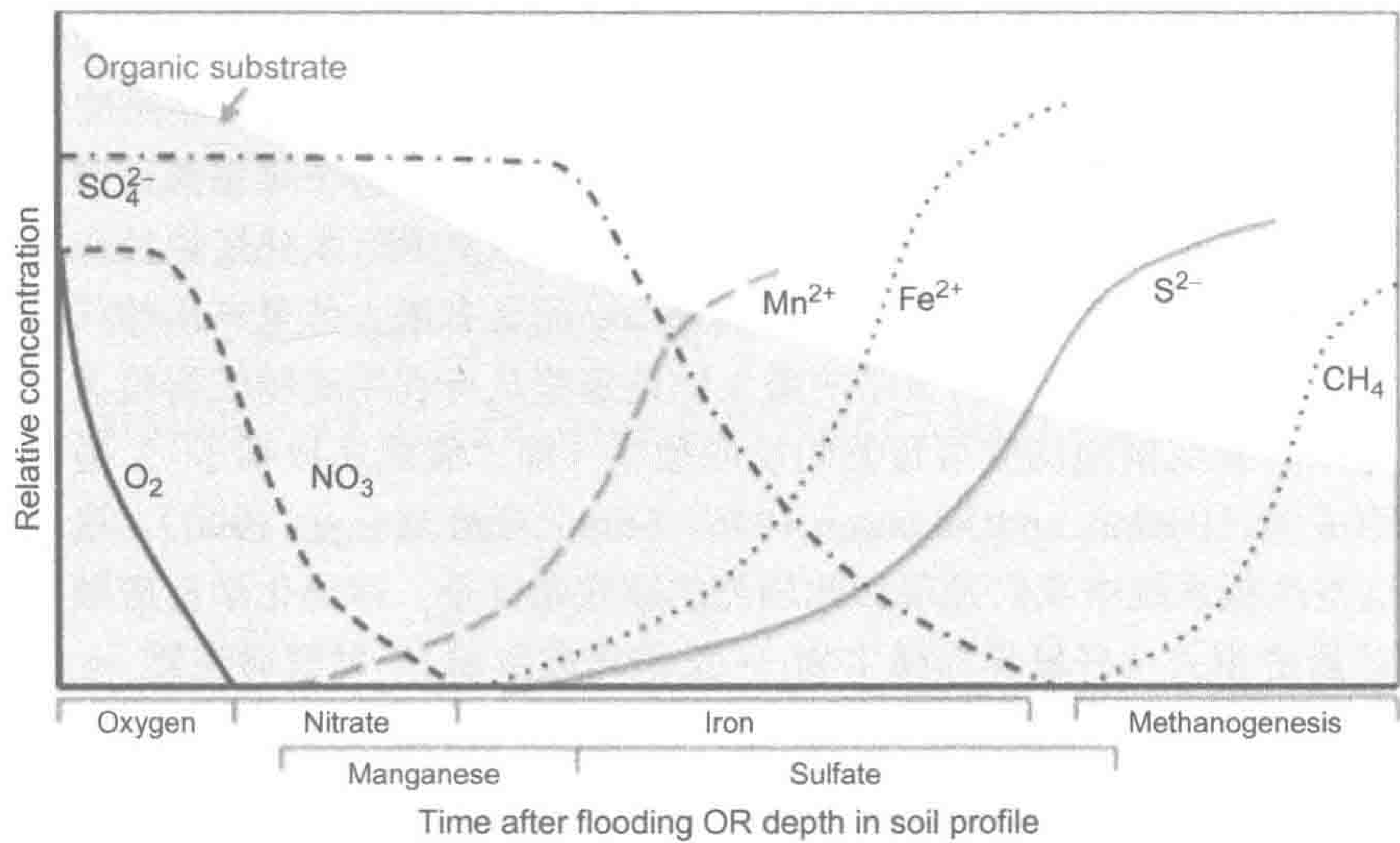


图 7.10　湿地沉积物淹水过程中彻底降解过程底物和产物浓度变化。将图右转 90° 可以看成是土壤剖面中底物浓度（和代谢途径顺序）随深度变化的模式。

图中文字：Organic substrate：有机底物；Relative concentration：相对浓度；Oxygen：氧；Nitrate：硝酸根；Iron：铁；Manganese：锰；Sulfate：硫；Methanogensis：产甲烷代谢；Time after flooding OR depth in soil profile：淹水后时间或土壤剖面深度。

表 7.3　常见的氧化和还原半反应

A 部分			
还原反应	E^o（V）	氧化反应	E^o（V）
（A）$1/4O_2$（g）$+ H^+ + e^- = 1/2H_2O$	+0.813	（L）$1/4CH_2O + 1/4H_2O = 1/4CO_2 + H^+ + e^-$	−0.485
（B）$1/5NO_3^- + 6/5H^+ + e^- = 1/10N_2 + 3/5H_2O$	+0.749	（M）$1/2\ CH_4 + 1/2H_2O = 1/2CH_3OH + H^+ + e^-$	+0.170
（C）$1/2MnO_2$（s）$+ 1/2HCO_3 + 3/2H^+ + e^- = 1/2MnCO_3 + H_2O$	+0.526	（N）$1/8HS^- + 1/2H_2O = 1/8SO_4^{2-} + 9/8H^+ + e^-$	−0.222
（D）$1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^- = 1/8NH_4^+ + 3/8H_2O$	+0.363	（O）$FeCO_3 + 2H_2O = FeOOH(s) + HCO_3(10^{-3}) + 2H^+ + e^-$	−0.047
（E）$FeOOH(s) + HCO_3(10^{-3}) + 2H^+ + e^- = FeCO_3 + 2H_2O$	−0.047		
（F）$1/2CH_2O + H^+ + e^- = 1/2CH_3OH$	−0.178	（P）$1/8NH_4^+ + 3/8H_2O = 1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^-$	+0.364
（G）$1/8SO_4^{2-} + 9/8H^+ + e^- = 1/8HS^- + 1/2H_2O$	−0.222	（Q）$1/2MnCO_3 + H_2O = 1/2MnO_2$（s）$+ 1/2HCO_3 + 3/2H^+ + e^-$	+0.527
（H）$1/8CO_2 + H^+ + e^- = 1/8CH_4 + 1/4H_2O$	−0.244		
（I）$1/6N_2 + 4/3H^+ + e^- = 1/3NH_4$	−0.277		

B 部分		
例子	反应组合	ΔG^o（W）pH=7（$kJ \cdot eq^{-1}$）
好氧呼吸作用	A + L	−125
反硝化作用	B + L	−119
硝酸根→铵还原作用	D + L	−82
酵解作用	F + L	−27
硫酸盐还原作用	G + L	−25
产甲烷作用	H + L	−23
甲烷氧化作用	A + M	−62
硫化物氧化作用	A + N	−100
硝化作用	A + P	−43
亚铁盐氧化作用	A + O	−88
二价锰氧化作用	A + Q	−30

来源：修改自 Stumm and Morgan（1996，P.474）

湿地完全降解过程由厌氧代谢途径主导，产生了一系列不同于好氧氧化作用的 CO_2 和 H_2O 反应产物。这些途径与湿地土壤 N_2、N_2O、CH_4 产生，以及还原性 H_2、Fe^{2+}、H_2S 富集和 FeS_2 生成有关。在不同湿地中，这些代谢过程对整个生态系统碳和养分循环的相对重要性决定于不同电子受体的外源供应或再氧化作用。氧化还原反应排序由少量酵解作用产物决定。酵解作用缓慢并且产物稀少，而具有最大能量产出的代谢途径在生态系统优先发生。具有高效代谢策略的微生物是那些从可利用底物获得最大能量的生物体。通过淹水时长或剖面深度可预测的反应顺序（即“氧化还原梯子”）是微生物相互竞争作用形成的（Postma and Jakobsen 1996，Stumm and Morgan 1996）。这看起来自相矛盾，在这些高碳系统中我们发现如此剧烈的碳底物竞争，使得化学反应顺序与微生物的生态演替紧密相关（好氧异养微生物 → 反硝化微生物 → 发酵微生物 → 硫酸还原微生物 → 产甲烷微生物）。如果我们认为降解作用速率受酵解作用控制，而末端电子受体过程相对支配地位可根据其产能得以预测的话，这一矛盾可以得到解释（Postma and Jakobsen 1996）。

为了了解和预测在某一时间或区域湿地沉积物的微生物代谢主导过程，我们必须了解这些可能反应的产能变化（自由能）。由于具有不同代谢策略的特定微生物种群在不同化学条件下是优势竞争者，使得热动力学有助于我们来预测主导代谢过程。

7.5.1 自由能计算

为了计算有机质氧化和电子受体还原过程的产能，我们应用标准吉布斯自由能（ΔG^o）方程计算氧化还原反应对：

$$\Delta G^o = -n \times F \times \Delta E \qquad (7.2)$$

式中，n 为电子数；F 为法拉第常数（23.061 $kcal \cdot volt^{-1}$）；ΔE 为氧化反应和还原反应电势差（表 7.4）。ΔG^o 为负值的反应是产能反应，而 ΔG^o 为正值的反应为需量反应。

对于通用有机分子（CH_2O）好氧呼吸作用，我们可计算获得该反应产生自由能 ΔG^o。标准自由能假设所有反应底物充足，在室温（25℃）下进行反应。还原态化学键越多的碳化合物产自由能越多，而氧化态化学键多的有机分子则产自由能较低。我们以含有 1/6 葡萄糖（含有 6 个碳原子）自由能的通用有机分子（CH_2O）来计算以下反应自由能。



氧化半反应：$[CH_2O] + H_2O \longrightarrow CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \quad E^o = -0.485\ V \quad (7.3)$



还原半反应：$O_2 + 4H^+(W) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E^o = +0.813\ V \quad (7.4)$



联合反应：$[CH_2O] + O_2 \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2 \quad \Delta E^o = +1.30\ V \quad (7.5)$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= -n \times F \times \Delta E \\ &= -(4) \times (23.061\ kcal\ volt^{-1}) \times (+1.30) \\ &= -119.9\ kcal\ per\ mol\ CH_2O \\ &= -502\ kJ\ per\ mol\ CH_2O\ (1\ kcal = 4.184\ kJ) \\ &= -29.9\ kJ\ per\ mol\ e^-\ (\text{因消耗 4 mol 电子，故除以 4}) \\ &= -125\ kJ\ per\ mol\ e^-\ (1\ kcal = 4.184\ kJ)\end{aligned}$$

注意，还原反应需要能量（$+E^o$），而氧化反应释放能量（$-E^o$）。我们以每摩尔碳底

物或者电子转移产生的能量来表示。这一联合反应净产能为 125 $kJ\cdot mol^{-1}\cdot e^{-}$。以每摩尔电子转移来表征产能在比较无机还原态能量源氧化过程（如硫化物氧化过程、亚铁氧化过程或锰氧化过程）和有机质氧化过程的研究中非常有用。

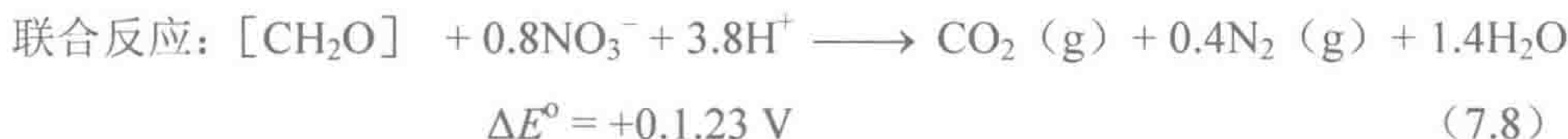
如果将有机质氧化半反应与硝酸根还原半反应配对，计算得等较低的产能。



氧化半反应：$[CH_2O] + H_2O \longrightarrow CO_2(g) + 4H^+ + 4e^-$　　$E^o = -0.485\ V$（7.6）



还原半反应：$0.8NO_3^- + 4.8\ H^+ + 4e^- \longrightarrow 0.4N_2(g) + 2.4H_2O$　　$E^o = +0.749\ V$（7.7）



联合反应：$[CH_2O] + 0.8NO_3^- + 3.8H^+ \longrightarrow CO_2(g) + 0.4N_2(g) + 1.4H_2O$

$$\Delta E^o = +0.1.23\ V \quad (7.8)$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= -n \times F \times \Delta E \\ &= -(4) \times (23.061\ kcal\ volt^{-1}) \times (+1.23) \\ &= -113\ kcal\ per\ mol\ CH_2O \\ &= -474\ kJ\ per\ mol\ CH_2O \\ &= -28.5\ kcal\ per\ mol\ e^- \\ &= -119\ kJ\ per\ mol\ e^-\end{aligned}$$

比较这两个反应的 ΔG^o 可以发现，硝酸根呼吸反硝化作用仅产生 95%的通用有机质好氧呼吸作用的产能。正是由于这一产能效率差异，只要环境中存在 O_2，参与好氧呼吸作用的异养微生物较反硝化微生物在有机质降解过程中具有优势。

在旱地土壤中，好氧异养微生物和反硝化微生物是同时存在的，事实上，众多好氧异养微生物同时也是反硝化微生物，可根据环境 O_2 和 NO_3^-供应状况在好氧呼吸和反硝化作用间转换（Carter et al. 1995，第 6 章）。在前面的比较中，我们假设底物是不受限制的。考虑了所有底物浓度的条件下，这些反应的“实际释放自由能”（ΔG）表明多数好氧土壤中好氧呼吸作用较反硝化作用具有更高的 ΔG，这是由于土壤中氧含量远大于硝酸根。相反，湿润土壤含氧量低、硝酸根含量高（比如高径流氮输入的农业湿润土壤或湿地），这两种途径可能具有相似的 ΔG。

我们应用以下方程计算各反应实际释放自由能（ΔG）：

$$\Delta G = \Delta G^o + R \times T \times \ln Q \quad (7.9)$$

式中，R 为标准气体常数（$1.987 \times 10^{-3}\ kcal\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$）；T 是绝对温度（$^oK$）；$Q$ 为反应熵（或者是反应产物与底物比）。对于一个普通氧化还原反应 $^aOx_1 + {}^bRed_2 \rightarrow {}^cRed_1 + {}^dOx_2$，反应熵可如下式计算：

$$Q=[Red_1]^c[Ox_2]^d\ /\ [Ox_1]^a[Red_2]^b \quad (7.10)$$

实际自由能以环境反应底物和产物相对丰富度校准了我们对产能的预测。由于自然生态系统中所有反应物基于标准活性的标准自由能计算是很少可以达到的，因此这一校准计算非常关键。例如，在众多盐沼湿地生态系统中，有机质降解作用的主导途径是硫酸盐还原作用（Howarth 1984），根据标准自由能预测（表 7.4）虽然硫酸盐还原作用产能并不具优势，但其是富硫厌氧沉积物的重要降解途径。

在美国马里兰州滨海地区淡水和半咸水湿地，Neubauer 等（2005）在初夏检测到较高的 Fe^{3+}还原速率，随后在季节末淡水湿地（低 SO_4^{2-}）以产甲烷作用为主，而半咸水湿地获

得大量的海洋源 SO_4^{2-}以硫酸盐还原作用为主（图 7.11）。我们以实际自由能计算来了解不同环境条件下可预测优势代谢途径的演变。末端电子受体丰富度可能决定了降解途径。

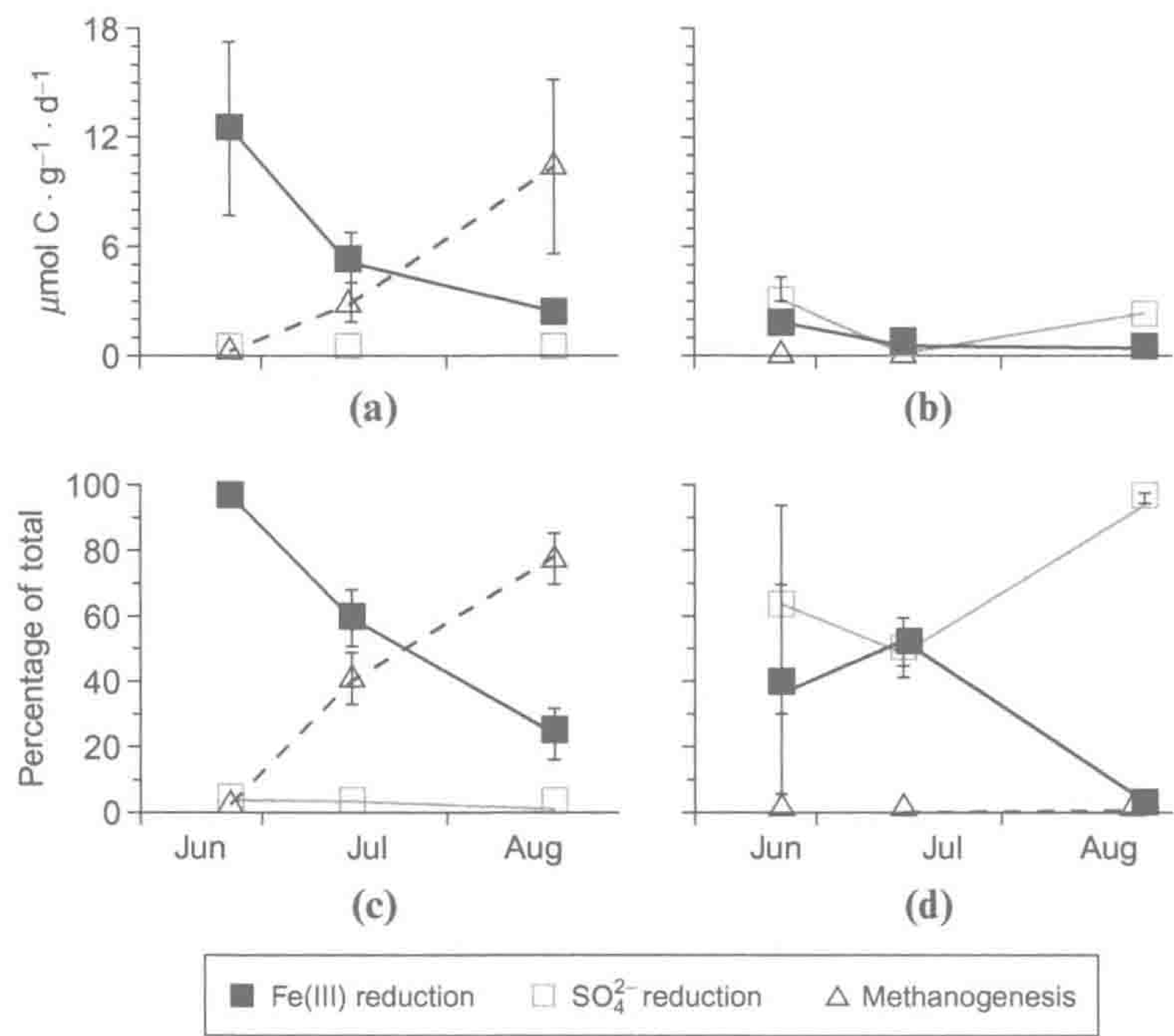


图 7.11 2002 年夏季美国马里兰州滨海平原 Jug 湾［淡水湿地（a）和（c）］和 Jack 湾［半咸水湿地（b）和（d）］中 Fe（III）还原作用、SO_4^{2-}还原作用和产甲烷作用反应速率的季节性变化及相对重要性。
来源：Neubauer et al.（2005），美国生态学会授权使用。
图中文字：reduction：还原作用；Methanogenesis：产甲烷作用；Percentage of total：百分贡献率。

硫酸盐还原途径与甲烷发酵途径产能很低，它们反应的还原产物 HS^-和 CH_4 对其他生物来说是高富能的还原性底物。在有氧存在时，硫化物氧化过程产生 100 kJ·eq^{-1} 的自由能[①]，耦合硫酸盐还原过程产生的 25 kJ·eq^{-1} 自由能，达到相同碳原子底物好氧呼吸作用释放的总自由能（表 7.4，B 部分）。这就解释了为什么湿地系统硫化物气体或甲烷释放量较其沉积物中气体产生量少得多的原因。因此，可以通过抽提这些高度还原的气体获得能量。

大多数湿地存在干湿交替现象，并且多数湿地淹水较浅，允许挺水植被生长，这些植物能被动或主动地在大气和沉积物间进行气体交换。由于淹水水位和植物参与气体交换的变化，使得湿地系统耗氧能力存在很大的时间或空间异质性。因此，湿地沉积物可由优势代谢途径和有机质代谢速率的时间及空间复合梯度来表征。浅地表水淹没或者表面排水的湿地沉积物由于间接接触大气，其氧浓度一般较高，但 O_2 浓度随富含有机质沉积物剖面深度急剧下降。然而，具有通气组织的植物根际（与根接触的沉积物）保持较好的氧化状态，可维持较高的矿化作用速率，从而改善了湿地植物生长的养分不足（Weiss et al. 2005，Laanbroek 2010，Schmidt et al. 2010b，图 7.12）。因此，根生物量越大，通过保持根际氧化环境，间接地促进较高有机质矿化作用速率（Wolf et al. 2007）。

① kJ·eq^{-1} 为单位电子当量千焦的能量单位。

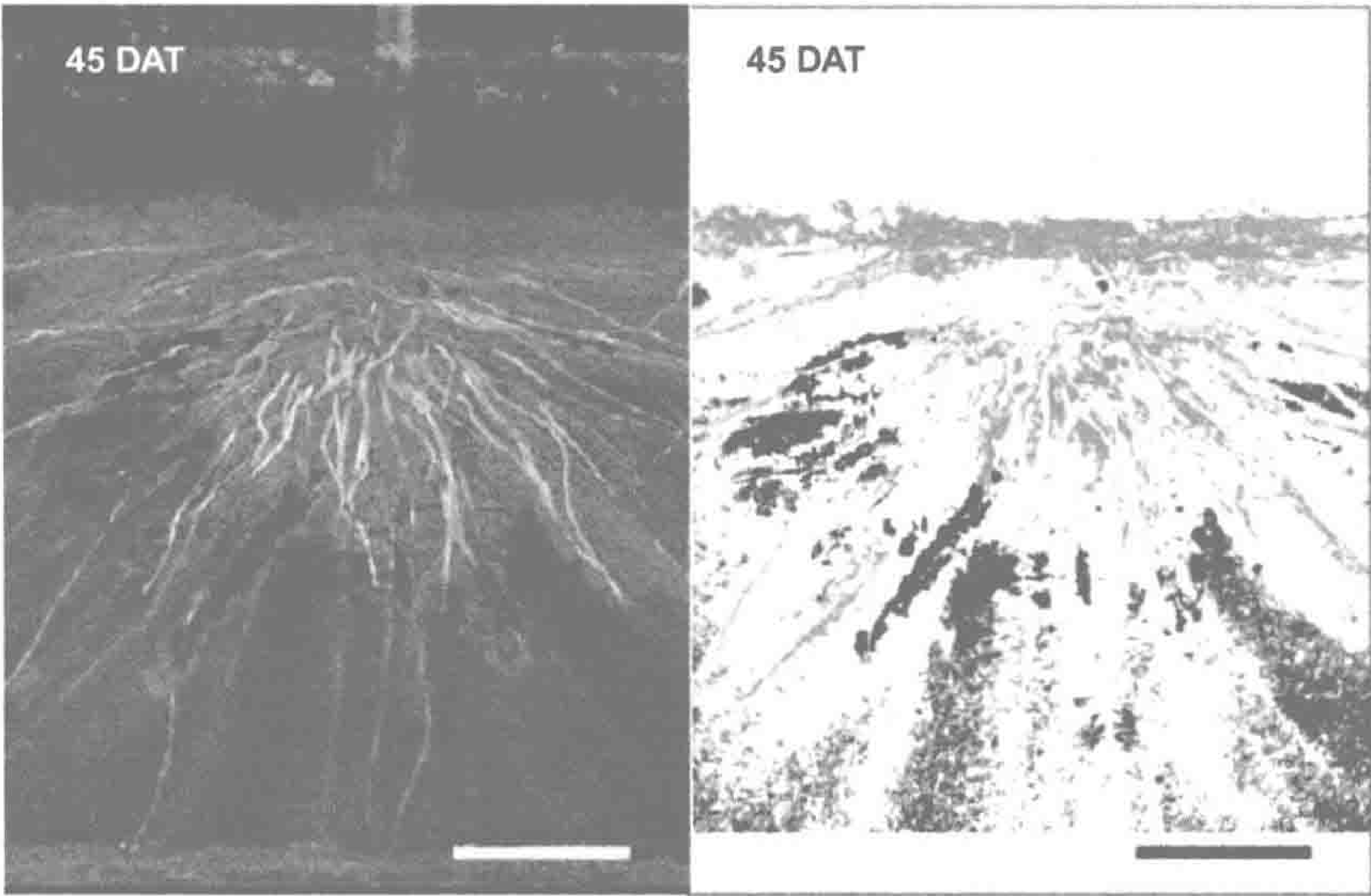


图 7.12 在一面透明的实验根箱中生长的水稻苗（*Oryza sativa*）。左侧为单株水稻苗栽水稻土中生长 45 天的照片，右侧是同一张照片但渲染了氧化区（红色）和还原区（黑色）。
来源：Schmidt et al.（2012b），Springer 授权使用。

7.5.2 环境氧化还原电位测定

我们可以通过测定氧化还原电位（pe）来认知沉积物厌氧水平的发育。就像 pH 表示的是溶液 H^+浓度一样，氧化还原电位被用于表示环境样品（一般为原位测定）获得或者失去电子的趋势。氧化环境具有较高的氧化还原电位是由于其具有较高的吸引电子的能力（氧是最强的电子受体），而还原环境具有较低的氧化还原电位（还原状态）是由于大量的还原化合物已达到电子饱和。当金属电极插入土壤或者沉积物中，金属表面开始与其接触环境交换电子，其净交换方向决定于金属的反应活性和环境中电子的相对丰度。为了测量这一电子交换反应方向和强度，把金属电极与一参比电极通过电压计连接在一起。氧化还原电位以电极间电子流平衡时的电压来表示。

实验室条件下，化学混合物氧化还原电位的测定是由氧化还原电极和标准氢电极来测定的。溶液中电子的相对丰度会随电极内部电子交换平衡常数改变，在氢电极内电子在硫酸和大气氢气间迁移：



$$H^+ + 4e^- \longleftrightarrow 2H_2\ (g) \qquad (7.11)$$

在野外不容易维护标准氢电极，因此研究者一般使用经标准氢电极标定过的 Ag/AgCl 电极或甘汞电极（Fiedler 2004，Rabenhorst 2009）。Ag/AgCl 电极由银丝浸没在 AgCl 盐的 KCl 溶液中构成。固态 Ag 与 AgCl 溶液间交换电子：



$$Ag \longleftrightarrow Ag^+ + e^- \qquad (7.12)$$

当参比电极与铂金电极相连后插入好氧土壤中，氧会消耗铂金电极上的电子：



$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O，E_h \text{ 在+700~+400 mV 间} \qquad (7.13)$$

Ag/AgCl 电极内部反应［式（7.12）］向右进行（Ag 被氧化），电压表显示正电子流［图 7.13（a）］。如果将铂金电极插入高度还原的沉积物中，电子将流向参比电极。反应

[式(7.12)]将向左进行(Ag 被还原),电压表显示负电子流[图 7.13(b)]。参比电极内电荷平衡由多孔陶瓷或膜间的离子扩散来实现。钾离子(K^+)在正氧化还原电位时穿越陶瓷释放进入土壤,而在负氧化还原电位时 Cl^- 释放进入土壤(图 7.13)。

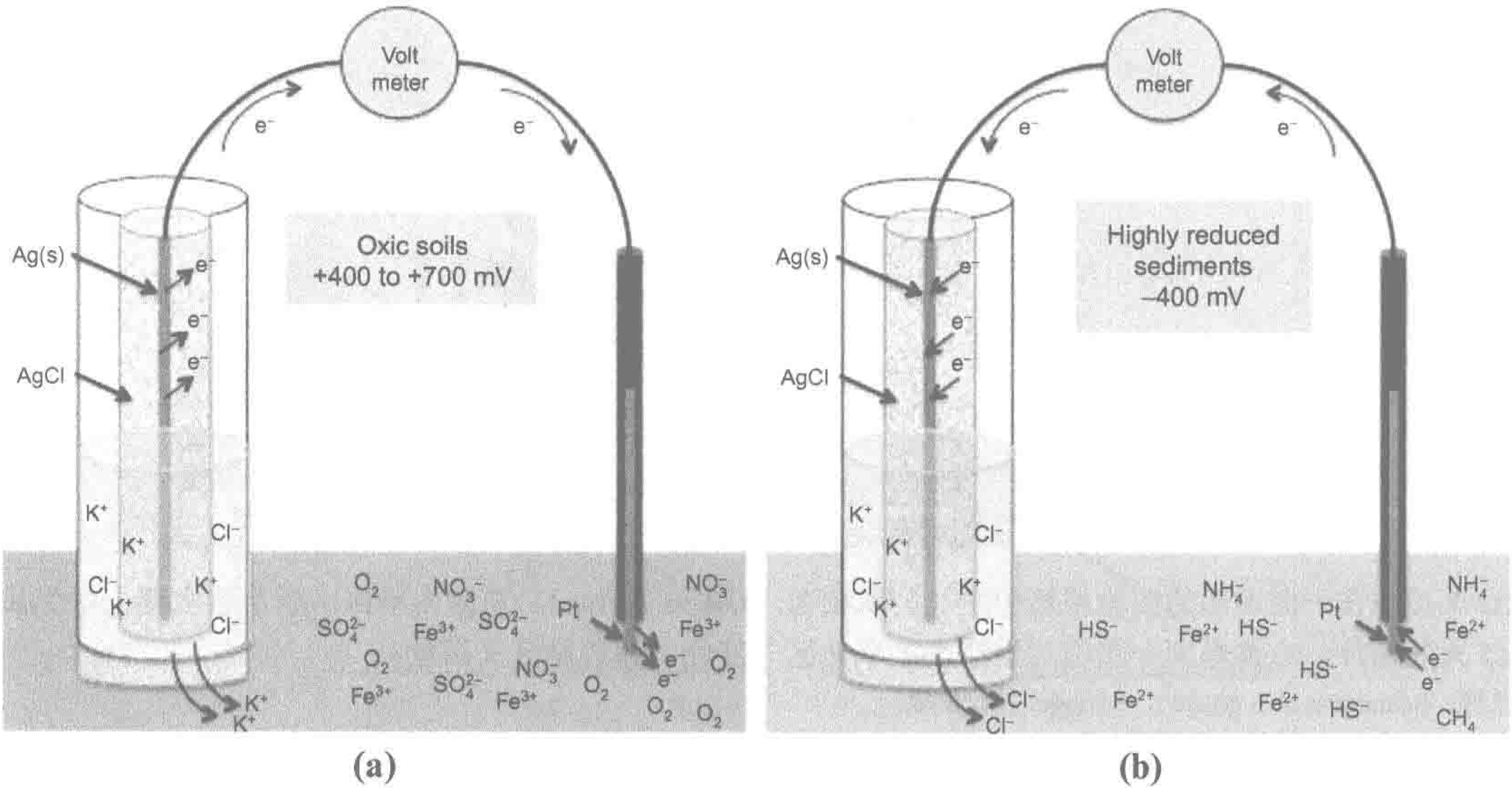
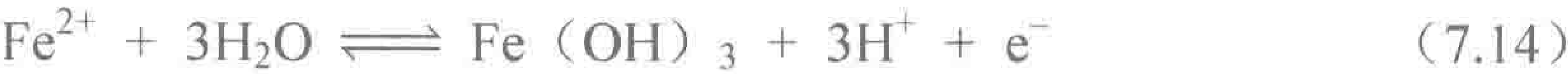


图 7.13 Ag/AgCl 参比电极和铂金电极插入氧化态土壤(a)及强还原态沉积物(b)的示意图,以演示决定于铂金电极上的电子受体有效性的电子流动方向。根据电子流方向,K^+或者 Cl^-将通过参比电极陶瓷或膜释放进入土壤(沉积物)以维持电极的电荷平衡。

图中文字:Oxic soils:氧化态土壤;Highly reduced sediments:强还原态沉积物;Volt meter:电压表。

土壤氧化电位或还原电位可以相对于参比电极得到估算。当使用 Ag/AgCl 电极代替标准氢电极时,氧化还原电位必须用校正系数校正(Ag/AgCl 电极约 200 mV,甘汞电极约 250 mV)。一般来说,当氧存在时土壤氧化还原电位在+400 mV~+700 mV 之间。随着氧被消耗,其他电子受体(如 Fe^{3+})接受电子,但是由于 Fe^{3+}的吸引电子能力相对于 O_2 小,因此其氧化还原电位较低,在+100 mV~−100 mV 之间。



$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \qquad (7.14)$$

水环境氧化还原电位在+400 mV~−800 mV 间(图 7.14)。负号表示还原环境存在过量的电子,过量的电子[如式(7.11)]会形成氢气。

环境 pH 会影响氧和其他电子受体形成的氧化还原电位(图 7.14)。产生 H^+的好氧氧化作用[式(7.13)]一般在中性或碱性条件下发生,而消耗 H^+的厌氧途径[式(7.14)]更易在酸性条件下发生(Weier and Gilliam 1986)。由于氧化还原反应的 pH 敏感性,反应的氧化还原电位常表达为 pe,即来自于氧化还原反应平衡常数(K),包括了 pH 的信息。对任一反应,

$$氧化态 + e^- + H^+ \rightleftharpoons 还原态 \qquad (7.15)$$

其反应平衡常数可计算为



$$\text{Log } K = \log[还原态] - \log[氧化态] - \log[e^-] - \log[H^+] \qquad (7.16)$$

如果我们假设氧化态和还原态底物浓度平衡,则式(7.16)可转化为

$$pe + pH = \log K \qquad (7.17)$$

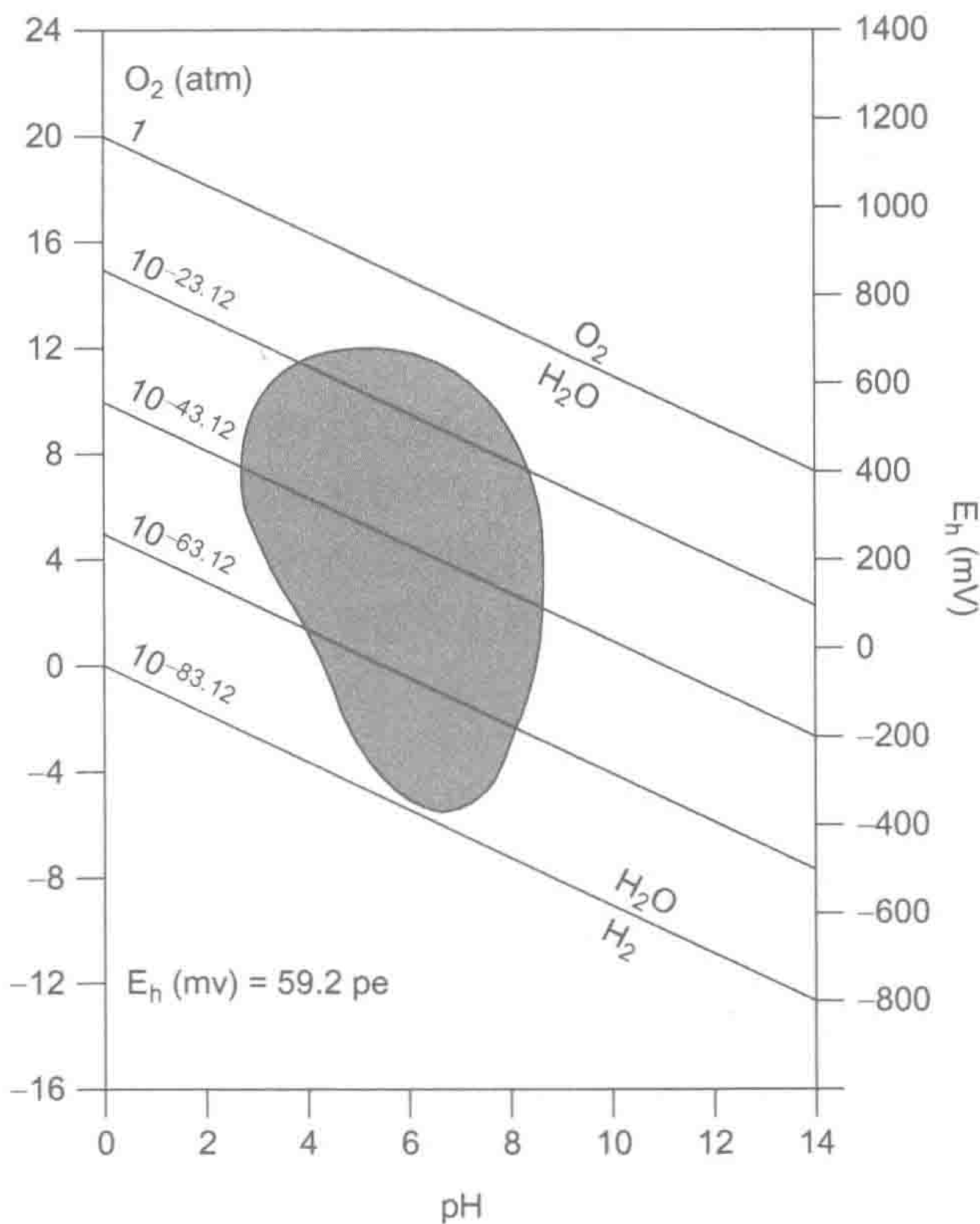


图 7.14　pH 和氧化还原电位平衡关系图。斜线表示的是不同氧分压下氧化还原电位。图中阴影部分为在自然水环境检测到的氧化还原电位范围。

来源：改自 Lindsay（1979）基于 Baas Becking et al.（1960）的原图，美国芝加哥大学出版社授权使用。

pe 为电子活度负对数（–log［e^-］），表征系统电子能量（Bartlett 1986）。由于 pe 和 pH 之和为常数，于是其中一项升高时，另一项必然降低。如果一反应在较低 pH 下进行，则其 pe（氧化还原电位）较高。下式可将测得的氧化还原电位伏特数转化为 pe：

$$pe = E_h / (R \times T / F) \times 2.3 \qquad (7.18)$$

式中，R 是气体常数（1.987 $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$）；F 是法拉第常数（23.06 $kcal \cdot V^{-1} \cdot mol^{-1}$）；$T$ 是卡尔文温度；2.3 是将自然对数转换为以 10 为底对数的常数。

环境化学常用 E_h-pH 或 pe-pH 关系图，根据这些化学关系来预测自然环境中不同组分的可能氧化态（图 7.15）。两线间代表状态边界。氧化还原电位在线之上代表呈氧化态，即使是水也是氧化态［式（7.12）反应］，这一条件在地球表面一般不存在。相似的是，氧化还原电位在线下则为还原态，水也呈还原态，虽然在地球上罕见。这些氧化还原状态边界随 pH 而变化，每一 pH 单位上升，氧化还原电位（E_h）降低 59 mV，这表明在碱性条件下氧化反应一般在较低氧化还原电位下进行。

在大多数情况下，有机质贡献了大量的“还原力”，降低了淹水土壤和沉积物的氧化还原电位（Bartlett 1986）。在低氧化还原电位淹水环境中 Fe^{2+}浓度高，由于有机质降解作用被抑制，使大量未降解有机质残留在土壤中，腐殖质改变土壤溶液酸度。如果有机质含量很低时，即使土壤淹水，铁可能保持其氧化态（Fe^{3+}）（Couto et al. 1985）。由

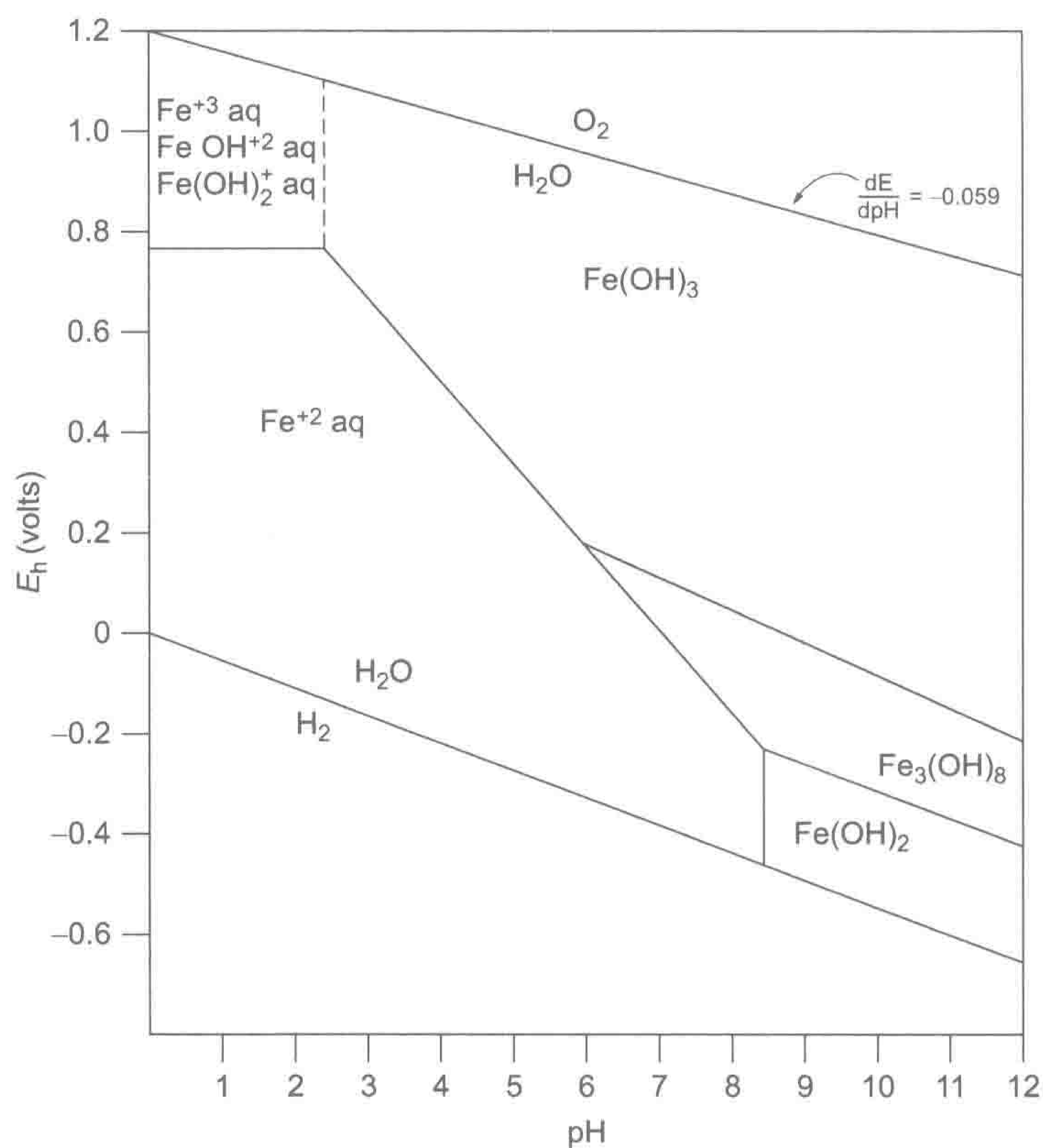


图 7.15 自然环境 E_h 和 pH 变化条件下铁可能形态的平衡示意图。在这一关系图中，E_h 和 pH 是系列化学物质存在环境的性质。因此，E_h 预测铁形态是基于一系列简单化假设的化学环境。铁与溶液中不同化合物交互反应，所以，由于竞争反应的存在，这些预测不一定全都准确。对于生物地球化学来说，重要的是 E_h 能预测在特定环境下微生物活性的可能状态，基于 E_h-pH 关系的预测对不同野外状态的比较研究非常有用。

来源：改自 Lindsay（1979）

于铁在高氧化还原电位或高 pH 条件下以氧化态沉淀，所以曝气和施用石灰常作为处理酸性采矿废水的技术。

氧化还原电位测定并不是精确测定环境中电子数，但提供了用于比较它们相对有效性的标准方法。由于每一种厌氧代谢途径产能变化是可以预测的，它们相应的主导氧化还原电位范围是很小的，所以野外氧化还原电位测定可很好地预测测定时可能的代谢途径。野外氧化还原电位测定并不等同于各化学组成反应的氧化还原电位测定（除了在实验室只有一种反应平衡时测定氧化还原电位是等同的）。相反，野外氧化还原电位测定提供了比较空间和时间尺度下不同电子受体丰度及氧化效率程度的研究途径。

土壤和沉积物所具有氧化还原电位变化的缓冲性被认为是高度稳定的。从概念上来说，氧化还原状态的稳定性与 pH 缓冲性是一样的（Bartlett 1986）。只要土壤暴露在大气中，O_2 几乎在所有条件下维持很高的氧化还原电位，土壤是非常稳定的。土壤具有高浓度的 Mn^{4+}和 Fe^{3+}，一般在短期淹水时不大可能有可观的 H_2S 或 CH_4 产生量，这是因为微生物不大可能在完全消耗完这些电子受体前，进而使用较低氧化效率的电子受体

（SO_4^{2-}和 CO_2）（Lovely and Phillips 1987，Achtnich et al. 1995，Maynard et al. 2011）。比氧化态土壤氧化还原电位低的土壤也是稳定的。由于不同厌氧代谢途径释放自由能存在很大差异，通过测定氧化还原电位，我们可以预测哪些代谢产物可能积累。

7.6　厌氧代谢途径

在地球大气氧化作用之前（约 25 亿年前），生物圈界由厌氧代谢作用主导（第 2 章）。在湿地、湖泊、河流和海洋厌氧沉积物中，现在依然由这些代谢途径主导生物地球化学循环。表 7.3 列出了湿地沉积物有机质厌氧氧化过程所有重要的反应，得以比较不同反应自由能释放量。这些反应具有不同的生物地球化学重要性。

7.6.1　酵解作用

有机质酵解作用（表 7.4）是各后续厌氧代谢途径（表 7.3）的前提或伴随反应（图 7.9）。湿地发酵细菌是专性厌氧生物，可利用包括醇类、糖类、有机酸和氨基酸等一系列有机物质，将它们转化为 CO_2 和各种还原性酵解产物（以含 1~18 个碳的酸和醇、氢气为主）（Zehnder and Stumm 1988）。酵解作用在微生物细胞内进行，不需要外源电子受体。在酵解过程中，ATP 由底物水平磷酸化作用产生。酵解途径自身产生较低的能量，但是小分子有机酸、醇类、氢气等产物产能决定于最终降解途径（Freeman et al. 2006b，Megonigal et al. 2003）。

表 7.4　化学反应及相应自由能释放量（单位摩尔有机质或硫化物）和参与酵解作用生物

反应	$-\Delta G^0$（$kJ \cdot mol^{-1}$）	参与生物
（1）3（CH_2O）→ $CO_2 + C_2H_6O$	23.4	如酵母、八叠球菌、发酵单胞菌属、明串珠菌属、梭菌属、嗜热菌属等
（2）n（CH_2O）→ mCO_2 或脂肪酸或醇类或 H_2	5~60	如酵母、梭菌属、肠细菌、乳酸杆菌、链球菌、丙酸杆菌和其他等

来源：Zehnder and Stumm（1988）

尽管产 CO_2 途径常被忽视作为重要的途径，最近的一系列研究表明，酵解作用（伴随着腐殖酸减少，Lovely et al. 1996）是湿地沉积物厌氧碳矿化作用的重要组成（Keller and Bridgham 2007）。除了产生 CO_2 或促进有机物矿化作用产生 CO_2 和 CH_4，酵解作用产物也可以以水溶性有机碳（DOC）形式积累，可被淋失和径流输出。

7.6.2　硝酸根异化还原作用

当 O_2 被好氧呼吸作用耗尽之后，硝酸根成为最佳电子受体；在厌氧沉积物中，当合适的有机物或还原态化合物可供代谢时，硝酸根被快速消耗（表 7.5）。反硝化作用指的是在有机物氧化过程中，硝酸根被细菌转化成气态 N_2O 或 N_2 的过程［表 7.5 中（1）和（2）］。这些反应为非同化反应（异化反应）是因为用于反硝化作用的氮没有被同化进入反硝化微生物生物量。这一类反硝化作用主要由兼性厌氧微生物参与，这些微生物能在有氧时的有机物好氧氧化作用和无氧时的反硝化作用间转换。这一异化反应产生的标准自由能仅略小于好氧呼吸作用（表 7.3）。然而，标准自由能计算假设还原剂供应是

不受限制的，淹水土壤中 NO_3^- 从来没有像好氧土壤中 O_2 那么充足过。因此，即使富含 NO_3^- 的湿地沉积物在氧消耗之后一般仅有较低的土壤呼吸作用。在多数淹水土壤中，反硝化作用受 NO_3^- 可供性限制，硝化作用［式（2.17）和式（2.18）］不能在缺氧时进行反应加剧了这一限制。

表 7.5 化学反应及相应自由能释放量（单位摩尔有机质或硫化物）和参与酵解作用生物

反应	$-\Delta G^0$（kJ·mol^{-1}）	参与生物
（1）$2NO_3^- + (CH_2O) \rightarrow 2NO_2^- + CO_2 + H_2O$	82.2	如肠杆菌属、大肠杆菌和其他
（2）$4/5NO_2^- + (CH_2O) + 4/5H^+ \rightarrow 2/5N_2 + CO_2 + 7/5H_2O$	112	如假单胞菌属、地衣芽孢杆菌、脱氮副球菌等
（3）$1/2NO_3^- + (CH_2O) + H^+ \rightarrow 1/2NH_4^+ + CO_2 + 1/2H_2O$	74	梭菌属
（4）$6/5NO_3^- + S^0 + 2/5H_2O \rightarrow 3/5N_2 + SO_4^{2-} + 4/5H^+$	91.3	硫杆菌属
（5）$8/5NO_3^- + HS^- + 3/5H^+ \rightarrow 4/5N_2 + SO_4^{2-} + 4/5H_2O$	93	硫球菌和硫杆菌属

来源：Zehnder and Stumm（1988）

尽管常被作为单一过程来讨论［式（2.20）］，反硝化作用是一个多步反应过程，NO_3^- 依次转化为 NO_2^-、NO、N_2O（图 6.13）。尤其在高氮农田土壤中，N_2O 是重要的总气态氮组成（Stehfest and Bouwman 2006），并且水溶态亚硝酸根（NO_2^-）成为比 NH_4^+ 更重要的溶解态输出（Stanley and Maxted 2008）。湿地反硝化作用生成的 N_2O：N_2 比值显著低于旱地土壤（Schlesinger 2009），但是持续的氮输入（氮沉降或施肥径流）使湿地 N_2O 释放量增加，这是由于当 NO_3^- 供应较高时，以 N_2O 为最终产物的不完全反硝化作用具有更佳的能量效益（Verhoeven et al. 2006）。

作为反硝化作用替代代谢过程的是硝酸根异化还原为氨的途径（通常缩写为 DNRA），在反应过程中由专性厌氧微生物酵解反应将 NO_3^- 转化为 NH_4^+［Zehner and Stumn 1988，Megonigal et al. 2003，表 7.5（3）］。DNRA 是一些湿润土壤和湿地沉积物的优势过程（Scott et al. 2008，Dong et al. 2011），尤其在硝酸根可供性低而易降解碳供应充裕的厌氧环境中。在这样的条件下，微生物会选择固定氮素而不是让反硝化微生物进一步损失有限的氮供给（Tiedje 1988，Burgin and Hamilton 2007）。

厌氧氨氧化（anammox），即在厌氧条件下将 NH_4^+ 氧化为 N_2，属另一异化还原途径。在厌氧条件下，NH_4^+ 被 NO_2^- 氧化为 N_2。虽然这一过程在一些滨海和海洋沉积物中是非常重要的产 N_2 途径，但直到最近，这一过程在污水处理系统中才被鉴别的（Dalsgaard and Thamdrup 2002，Zehr and Ward 2002）。在碳极度缺乏时，厌氧氨氧化具有竞争优势（Dalsgaard and Thamdrup 2002），但至今其对淡水水生生态系统的重要性罕有研究。

在厌氧沉积物中，硝酸根还参与还原态硫、铁、锰等化合物的氧化反应。由化能自养硫化菌参与的以 NO_3^- 为电子受体的厌氧硫化物氧化途径具有产能优势；在还原态硫化物充足的沉积物中，这一途径优先被反硝化作用或 DNRA 采用（表 7.5，Zehnder and Stumn 1988）。虽然微生物参与的 NO_3^- 厌氧氧化 Fe^{2+} 过程已知是存在的，但这一过程在生态系统水平上的重要性至今尚不清楚（Clement et al. 2005，Burgin and Hamilton 2007）。当有机底物受限而还原态 Fe 或 Mn 化合物浓度较高时，厌氧 Fe 和 Mn 氧化作用可能是重要的 NO_3^- 消耗途径。

Burgin 和 Hamilton（2007）构建了一个概念模型，概括了目前已知的各硝酸根厌氧代谢途径（图 7.16）。这些途径的相对重要性源于各化学底物相对浓度决定的不同反应产能竞争（例如，当合适的有机分子存在时，异养代谢途径将优先进行）。

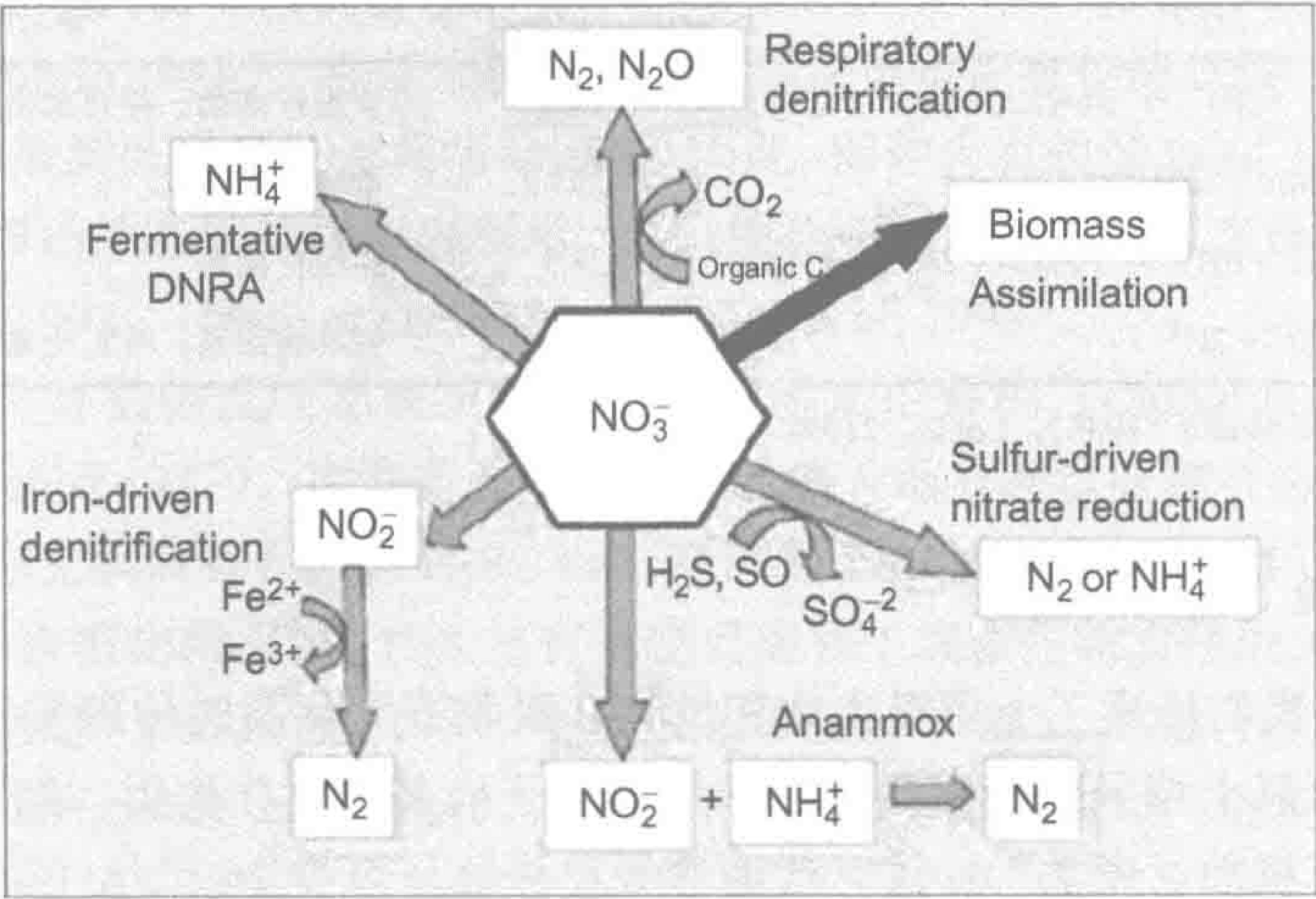


图 7.16　缺氧环境中硝酸根去除途径概念示意图。蓝色箭头代表自养型途径，暗红色箭头代表异养型过程。另外，通过异化反应利用硝酸根获得能量的过程，所有微生物需要同化氮进入生物量（黑色箭头）。

来源：Burgin and Hamilton（2007），美国生态学学会授权使用。

图中文字：Respiratory denitrification：呼吸反硝化作用；Biomass Assimilation：生物量同化作用；Sulfur-driven nitrate reduction：硫基硝酸盐还原作用；Anammox：厌氧氨氧化；Iron-driven denitrification：铁基反硝化作用；Fermentative DNRA：酵解异化硝酸根还原为氨态氮过程。

7.6.3　铁和锰还原作用

虽然锰还原作用在众多厌氧环境中具有热动力学优势，但由于高浓度 Mn^{4+}非常罕见，使得锰还原作用仅具有局部重要性。还原反应产物水溶性 Mn^{2+}对许多植物具有毒性，会影响植物生产力和群落组成。相反，铁还原作用是众多湿地的优势代谢途径（图 7.11）。在有些沉积物中，铁还原作用区与反硝化作用区和锰还原作用区各有部分重叠（Klinkhammer 1980，Kerner 1993，图 7.10），在铁还原作用区多为兼性厌氧微生物，能耐受周期性的好氧环境（第 6 章）。但锰还原作用区与铁还原作用区重叠度很小，因为土壤微生物具有对 Mn^{4+}偏好性酶系，而 Fe^{3+}还原作用直到 Mn^{4+}完全消耗后才会开始（Lovely and Philips 1988）。在 Mn^{4+}还原作用区下层，大多数氧化还原反应由专性厌氧微生物驱动。早期研究注重铁氧化还原态（图 7.14），Fe 被广泛用来指示弱氧化态向强还原态的转化就是其证据。

某些类细菌（如腐败希瓦氏菌，*Shewanella putrefaciens*）能将锰和铁还原途径与简单有机物氧化作用相耦合（Lovley and Phillips 1988，Lovly 1991，Caccavo et al. 1994），但通常这些反应由共生细菌群催化，其中一些种由酵解作用获得代谢能量[表 7.6 中（1）和（3）]，而其他种以 Mn^{4+}和 Fe^{3+}作为电子受体氧化氢［表 7.6 中（2）和（4）］（Lovley and Phillips 1988，Weber et al. 2006）。在铁还原作用层下，随着硫酸盐还原作用，沉积

物氧化还原电位逐渐降低，然后产甲烷作用成为最终代谢的主导途径（Lovley and Phillips 1987）。

表 7.6 铁和锰还原途径的化学反应及自由能（以单位摩尔有机质或氢气表示）

反应	$-\Delta G^0$（$kJ\cdot mol^{-1}$）	参与生物
（1）$2MnO_2+(CH_2O)+2H^+ \rightarrow MnCO_3+Mn^{2+}+2H_2O$	94.5	芽胞杆菌属、微球菌属、假单胞菌属
（2）$2Mn^{3+}+H_2 \rightarrow 2Mn^{2+}+2H^+$	285.3	希瓦氏菌属
（3）$4FeOOH+(CH_2O)+6H^+ \rightarrow FeCO_3+3Fe^{2+}+6H_2O$	24.3	芽胞杆菌属
（4）$2Fe^{3+}+H_2 \rightarrow 2Fe^{2+}+2H^+$	148.5	假单胞菌属、希瓦氏菌属

来源：Zehnder and Stumn（1988），Lovley（1991）

7.6.4 硫的还原

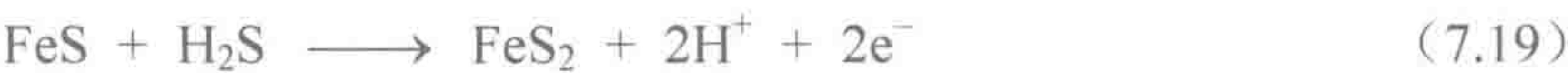
在第 6 章中我们论述了土壤微生物和植物在吸收或同化硫时伴随发生的硫酸盐还原反应。相反，厌氧土壤异化硫酸盐还原作用类似于硫基反硝化作用，细菌以 SO_4^{2-}作为电子受体氧化有机质（表 7.7）。这一代谢途径已进化了至少 20 亿年（第 2 章），在人类大气污染恶化之前，湿地生物源气体释放是大气主要的含硫气体来源（第 13 章）。硫酸盐还原细菌产生一系列含硫气体，包括硫化氢（H_2S）、二甲基硫醚［$(CH_3)_2S$］、羰基硫化物（COS）（Conrad 1996）。在半咸水或咸水中，硫酸根是典型的优势电子受体，硫酸盐还原途径是有机质的重要去向（Howarth 1984，Neubauer et al. 2005）。

表 7.7 硫酸盐还原途径的化学反应及自由能（以单位摩尔有机质或氢气表示）

反应	$-\Delta G^0$（$kJ\cdot mol^{-1}$）	参与生物
（1）$1/2SO_4^{2-}+(CH_2O)+1/2H^+ \rightarrow 1/2HS+CO_2+H_2O$	18.0	脱硫杆菌属、脱硫弧菌属、脱硫线菌属等
（2）$S^0+(CH_2O)+H_2O \rightarrow HS^-+H^+$	12.0	乙酸氧化脱硫单胞菌、弯曲杆菌属、嗜热变形杆菌、冰岛热棒菌
（3）$S^0+H_2 \rightarrow HS^-+H^+$	14.0	热变形菌属、热盘菌属、热网菌属等

来源：Zehnder and Stumn（1988）

尽管湿地还原态含硫气体产出量可能较高，但湿地土壤释放 H_2S 速率常远低于由 H_2S 和其他土壤组分（如 NO_3^-，表 7.5）反应活跃土层的硫酸盐还原速率。硫化氢可与 Fe^{2+}进行非生物反应，生成 FeS 沉淀，这使得土壤呈黑色特征。接着，FeS 通过以下反应转化为黄铁矿（pyrite）：



$$FeS + H_2S \longrightarrow FeS_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (7.19)$$

当 H_2S 向上扩散穿越氧化态 Fe^{3+}区时，黄铁矿如下反应沉淀：



$$2Fe(OH)_3 + 2H_2S + 2H^+ \longrightarrow FeS_2 + 6H_2O + Fe^{2+} \quad (7.20)$$

因此，并不是所有湿地土壤还原态铁都直接由铁还原细菌产生。在一些环境中，间接途径［式（7.19）和式（7.20）］贡献了绝大多数还原态铁（Canfield 1989a，Jacobson 1994）。

由于湿地释放的还原态含硫气体量非常小，不可能导致大量有机物降解，并且湿地生态系统是还原态硫的重要汇，这使得研究者们起初认为硫还原作用不是有机物降解特

别重要的途径。然而，Howarth 和 Teal（1980）在美国佐治亚 Sapelo 岛滨海盐沼湿地应用 $^{34}SO_4^{2-}$示踪证明了硫酸盐还原作用贡献了大量有机物降解，几乎所有施加的 $^{34}SO_4^{2-}$被快速还原，然后以 $Fe^{34}S_2$ 滞留在沉积物中。

在众多湿地沉积物中低铁含量限制了硫化铁的积累（Rabenhorst and Haering 1989，Berner 1983，Giblin 1988）。在低水位时，特定的细菌重新氧化硫化铁（Ghiorse 1984），释放的 SO_4^{2-}扩散到硫酸盐还原菌活动区域。因此，即使含有较低 SO_4^{2-}的土壤和沉积物，由于硫氧化态和还原态间的循环再利用，其硫酸盐还原作用的高反应速率也能得以维持（Marnette et al. 1992，Urban et al. 1989b，Wieder et al. 1990）。

硫化氢也与有机物反应形成碳键合态硫在泥炭中累积（Casagrande et al. 1979，Anderson and Schiff 1987）。在许多地区，湿地土壤大部分硫以碳键合态为主，仅有很小一部分以还原态无机硫存在，即 H_2S、FeS 和 FeS_2（Spratt and Morgan 1990，Wieder and Lang 1988）。来自植物凋落物、H_2S 与有机物反应和土壤微生物直接固定 SO_4^{2-}作用的碳键合态硫相对稳定（Rudd et al. 1986，Wieder and Lang 1988）。碳键合态硫是众多煤含硫的主要组成（Casagrande and Siefert 1977，Altschuler et al. 1983），是酸雨和煤矿废水中硫酸的来源。有机沉积物和煤中碳键合态硫主要源于硫酸盐异化还原作用，其 $\delta^{34}S$ 丰度为负值，这是由于微生物在硫酸盐还原反应中能区分稀少的重同位素 $^{34}SO_4^{2-}$而优先利用 $^{32}SO_4^{2-}$（Chambers and Trudinger 1979，Hackley and Anderson 1986）。

因 H_2S 能与土壤多种组分反应，在逸出上覆沉积物和水层时被硫细菌氧化［式(2.13)］，很多生物地球化学家一度认为逸出湿地土壤的气态硫以各种含硫有机物为主。但是，大量研究发现 H_2S 是湿地土壤硫排放的主要形态（Adams et al. 1981，Kelly 1990）。Castro 和 Dierberg（1987）报道了美国佛罗里达不同湿地 H_2S 年通量为 1~110 mg $S \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$。Nriagu 等（1987）报道加拿大安大略沼泽的含硫气体年总通量为 25~184 mg $S \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$，并发现在周边地区雨水中 $\delta^{34}S$ 丰度在夏季要低于冬季。可以假设，在这一低 ^{34}S 丰度的雨水中，其含硫量一部分来自于当地湿地硫酸盐还原作用所释放含硫气体的氧化作用。

7.6.5　产甲烷作用

产甲烷作用是厌氧降解作用的最后一步。这是当所有电子受体消耗殆尽时的碳降解代谢途径。尽管该过程产能很低（表 7.3），产甲烷作用是许多湿地（氧化剂匮乏的淹水土壤尤为典型）有机物降解作用的主导途径。在淹水沉积物中甲烷通过两条途径产生，这两条途径都由产甲烷菌——一类严格厌氧的古细菌（Zehnder and Stumn 1988）参与的。当有机物酵解产生的有机酸在浓度上超过电子供体（NO_3^-、Fe^{3+}和 SO_4^{2-}）有效浓度时，产甲烷菌分解乙酸产生甲醇，这一过程称为乙酸酵解产甲烷途径或乙酸酵解途径［表 7.8（1）］。乙酸酵解产甲烷途径产能较其他厌氧代谢途径要低得多（表 7.4），这一过程产生的甲烷 $\delta^{13}C$ 丰度为–50‰~–65‰（Woltemate et al. 1984，Whiticar et al. 1986，Cicerone et al. 1992）。只有两个产甲烷菌属参与乙酸酵解产甲烷途径——甲烷八叠球菌属（*Methanosarcina*）和甲烷丝菌属（*Methanosaeta*）（Megonigal et al. 2003）。

当乙酸耗尽，众多产甲烷菌参与 CO_2 还原-氢酵解耦合作用［表 7.8（2）］，在该过程中氢提供电子和能量，CO_2 作为碳源和电子受体。在湿地土壤中 CO_2 还原产甲烷途径

是 H_2 释放受限的原因（Conrad 1996）。该途径产生的甲烷 $\delta^{13}C$ 丰度（–60‰~–100‰）甚至比乙酸酵解产甲烷途径还低（Whiticar et al. 1986）。

表 7.8　乙酸酵解和 CO_2 还原（或氢酵解）产甲烷途径的化学反应及自由能（以单位摩尔有机质或氢气表示）

反应	$-\Delta G^0$（$kJ\cdot mol^{-1}$）	参与生物
乙酸分解（1）$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	28	一些产甲烷细菌（巴氏甲烷八叠球菌、马氏甲烷八叠球菌、索氏甲烷杆菌）
CO_2 还原（2）$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	17.4	大多数产甲烷细菌

来源：Zehnder and Stumm（1988）

产甲烷作用常受酵解产物（H_2 或乙酸）供应的限制，可通过实验性添加有机物或氢得到验证（Coles and Yavitt 2002）。因此，湿地沉积物产甲烷作用一般随好氧-厌氧界面下深度增加而减弱（Megonigal and Schlesinger 1997），而在更深的土层，甲烷产量随 CO_2 还原作用增加（Hornibrook et al. 2000）。产甲烷细菌只能利用少数特定有机物进行乙酸分解作用，很多研究证实硫酸盐还原菌是这些有机物更强的竞争者（Kristjansson et al. 1982，Schonheit et al. 1982）。

硫酸盐还原菌也利用 H_2 作为电子供体，其吸收 H_2 比 CO_2 还原产甲烷菌更高效（Kristjansson et al. 1982，Achtnich et al. 1995）。因此，在大多数环境中产甲烷区与硫酸盐还原区几乎不重叠（Lovely and Phillips 1986，Kuivila et al. 1989）。海洋沉积物中产甲烷作用受海水高 SO_4^{2-} 浓度抑制，而在产甲烷海洋沉积物中 CO_2 还原途径要比乙酸酵解途径重要，因为乙酸被硫酸盐还原细菌消耗殆尽（第 9 章）。由于硫酸盐还原作用产能更高，在淡水湿地中随酸雨输入的 SO_4^{2-} 会抑制甲烷通量（Dise and Verry 2001，Gauci et al. 2004，Gauci and Chapman 2006）。

甲烷排放通量在不同类型湿地生态系统之间差异很大，这对估算全球甲烷排放量是一个巨大挑战。现有的估算认为每年约 3%的湿地系统净生产量以 CH_4 形式排放到大气中（约每年 1.5 亿 t CH_4）（Dlugokencky et al. 2011，表 11.2）。这些估算也表明全球甲烷排放通量的年际变化源于湿地排放的年变化（Bousquet et al. 2006）。湿地生态系统甲烷排放通量是产甲烷作用和甲烷氧化作用的净差异。产甲烷作用受易降解有机物供应的限制（Bridgham and Reichardson 1992，Cicerone et al. 1992，Valentine et al. 1994，Van der Gon Denier and Neue 1995），不同湿地生态系统中，甲烷排放通量与其生态系统净生产量直接相关（Whiting and Chanton 1993，Updegraff et al. 2001，Vann and Megonigal 2003，图 7.17）。

植物生产力与甲烷排放通量的正相关可能（至少部分）来源于湿地植物参与的气体交换作用（Sebacher et al. 1985，Chanton and Dacey 1991，Yavitt and Knapp 1995）。很多湿地植物（包括水稻）由通气组织构成的中空茎传输氧气到根部。这些中空茎也称为甲烷传输到地表的通道（Kludze et al. 1993）。当高度还原厌氧沉积物上方覆盖好氧土壤层时，从沉积物向上扩散的 CH_4 将被氧化。当地下水位较高，沉积物大部分孔隙充满水时，甲烷排放通量一般较高。这样的环境下，专性厌氧产甲烷作用可在高质量有机质富集的浅层沉积物中发生，由于甲烷氧化菌难以在这样的浅层沉积物中栖息，更多 CH_4 得以进

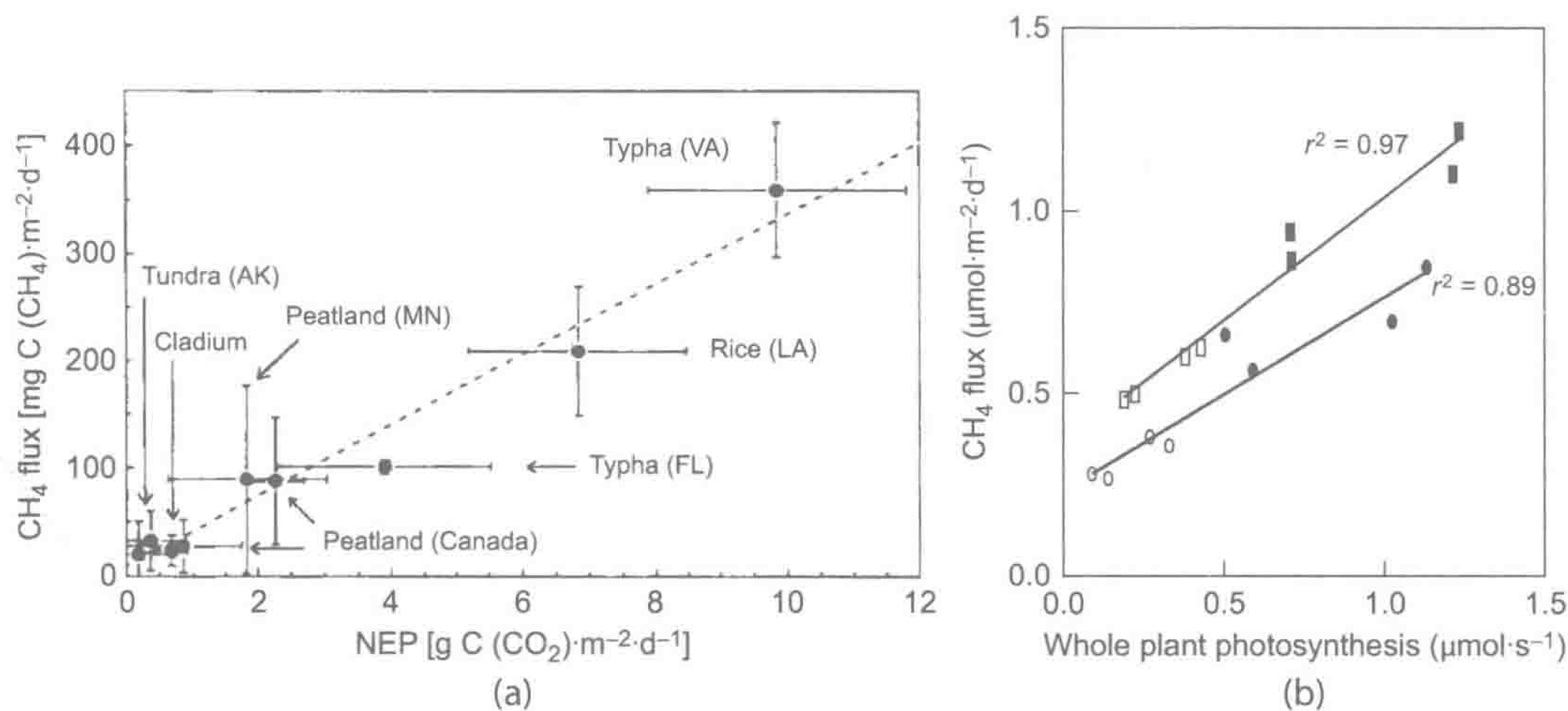


图 7.17　湿地甲烷排放与不同初级生产力间的相互关系。(a) 在北美洲亚热带到亚寒带生态系统中甲烷排放通量与净生态系统生产力（NEP）的对应关系，斜率为 0.033 g CH_4-C/g CO_2。(b) 在挺水植物金棒花（*Orontium aquaticum*）沼泽微宇宙实验中，植物在环境 CO_2 浓度和升高 CO_2 浓度下生长时，CH_4 排放通量和植物净光合作用产量的对应关系。

来源：(a) 来自于 Whiting and Chanton（1993），(b) 来自于 Vann and Megonigal（2003），Nature 出版集团和 Springer 授权使用。

图中文字：CH_4 flux：CH_4 排放通量；NEP：净生态系统生产力；Whole plant photosynthesis：全植物光合作用产量。

入大气（Sabacher et al. 1986，Moore and Knowles 1989，Shannon and White 1994，von Fischer et al. 2010）。在淹水土壤中甲烷排放通量随土壤温度升高而增加（Roulet et al. 1992，Bartlett and Harriss 1993）。

7.6.6　甲烷好氧氧化作用

由于甲烷氧化作用释放比氨氧化作用更多的能量，当 CH_4 浓度较高时，甲烷氧化（营养）菌可能与硝化菌竞争 O_2。因此，在湿地沉积物深层产生的甲烷逸出到地表前被氧化为 CO_2（图 7.18）。当 CH_4 浓度在深层积蓄到足以克服上覆水静水压时，富含 CH_4 的气泡逸出水面，即沸腾过程（图 7.18）。沸腾作用有效地避免了甲烷氧化，是进入大气甲烷排放通量的主要来源（Fechner Levy and Hemond 1996，Neue et al. 1997，Baird et al. 2004，Goodrich et al. 2011，Comas and Wright 2012）。沸腾气泡几乎是纯 CH_4，而由植被释放的气泡中甲烷被大气 N_2 稀释（Chanton and Dacey 1991）。植物参与的气体交换作用对甲烷传输和氧化作用的贡献比较复杂，植物通气组织在直接输送甲烷进入大气的同时，在根际土壤形成的氧化区，甲烷氧化菌氧化 CH_4（Laanbroek 2010）。

7.6.7　甲烷厌氧氧化作用

在海洋沉积物中硫酸盐还原菌参与甲烷厌氧氧化作用（AMO），是一个重要的甲烷汇（Reeburgh 1983，Henrichs and Reeburgh 1987，Blair and Aller 1995）：



$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O \qquad (7.21)$$

甲烷厌氧氧化作用也可能是调控淡水湿地甲烷排放的一个重要机制（Smemo and Yavitt 2011）。由于产甲烷细菌与硫酸盐还原菌或反硝化细菌的密切关系，甲烷厌氧氧化

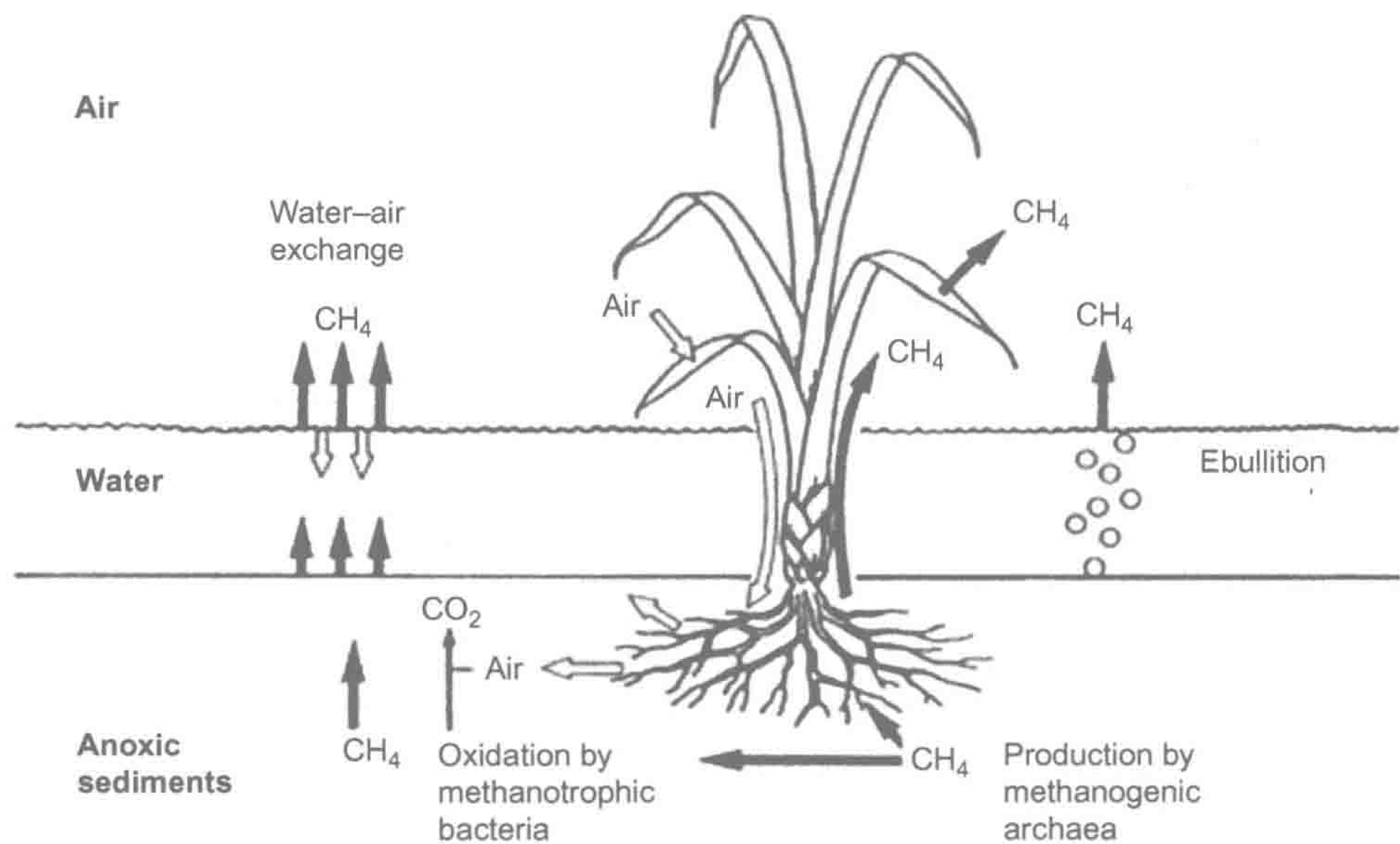


图 7.18 湿地沉积物（土壤）中甲烷的产生、氧化和排放过程。

来源：Schutz et al.（1991）

图中文字：Air：大气层；Water：水层；Anoxic sediment：厌氧沉积物层；Water-air exchange：水气交换；Oxidation by methanotrophic bacteria：甲烷营养（氧化）菌氧化作用；Ebullition：沸腾作用；Production by methanogenic archaea：产甲烷古菌产甲烷作用。

作用与硫酸盐或硝酸盐还原作用可能耦合（Conrad 1996，Boetius et al. 2000，Raghoebarsing et al. 2006）。

由于厌氧和好氧甲烷氧化作用存在，湿地生态系统甲烷净排放通量远低于其产甲烷总量。Reeburgh 等（1993）估计全球湿地产甲烷总量要比其向大气排放净通量高 20%。研究者发现甲烷氧化菌改变了由湿地排放进入大气 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 丰度，因此，比较湿地深层沉积物与土面 CH_4 同位素丰度，可表明甲烷氧化消耗的重要性(Happell et al. 1993)。例如，在美国佛罗里达 Everglades 湿地，90%以上产生的甲烷在扩散进入大气前被消耗（King et al. 1990）。

湿地甲烷排放通量因沉积物（土壤）性质、地形、植被等不同存在巨大的空间变异（Bartlett and Harriss 1993，Bubier 1995，Zou et al. 2005，Keller and Bridgham 2007，Levy et al. 2012，Morse et al. 2012），使得全球甲烷排放通量估算非常困难。在湿地沉积物水饱和时，甲烷排放通量随温度升高而增加（Christensen et al. 2003）。相反，对于每年最高温时数月干枯的湿地，随着温度升高，从湿季的纯甲烷源变成甲烷汇（Harriss et al. 1982）。Bartlett 和 Harris（1993）认为热带湿地贡献了 60%全球湿地甲烷排放量，北方湿地（N 45° 以北）贡献约 1/3（表 7.9）。

尽管不同纬度甲烷排放量范围互有重叠，热带湿地因更长生长期和更广空间纵深，对全球大气 CH_4 贡献更大（图 7.19，Bartlett and Harriss 1993）。湿地甲烷排放受区域旱地甲烷氧化菌对大气甲烷氧化消耗的平衡（Whalen and Reeburgh 1990，Le Mer and Roger 2001，第 11 章）。过去 20 多年对全球自然湿地 CH_4 排放估算的努力表明，湿地每年产生 100 百万~231 百万 t 的 CH_4，或 55%~89%的自然源总 CH_4 年通量（表 11.2）。

表 7.9　全球自然湿地甲烷排放估算汇总汇

作者	方法	全球湿地排放量（百万 t CH_4·yr^{-1}）	全球自然排放量（百万 t CH_4·yr^{-1}）	自然来源比例（%）
Matthews and Fung（1987）	田间估算放大	110	—	—
Aselmann and Crutzen（1989）	田间估算放大	40~160	—	—
Hein et al.（1997）	全球反演模型	231	—	—
Houweling et al.（2000b）	全球反演模型	163	222	73
Wuebbles and Hayhoe（2002）		100	145	69
Wang et al.（2004）	全球反演模型	176	200	88
Fletcher et al.（2004）	全球反演模型	231	260	89
Chen and Prinn（2006）	全球反演模型	145	168	86
表 11.2	数据合成	143	258	55

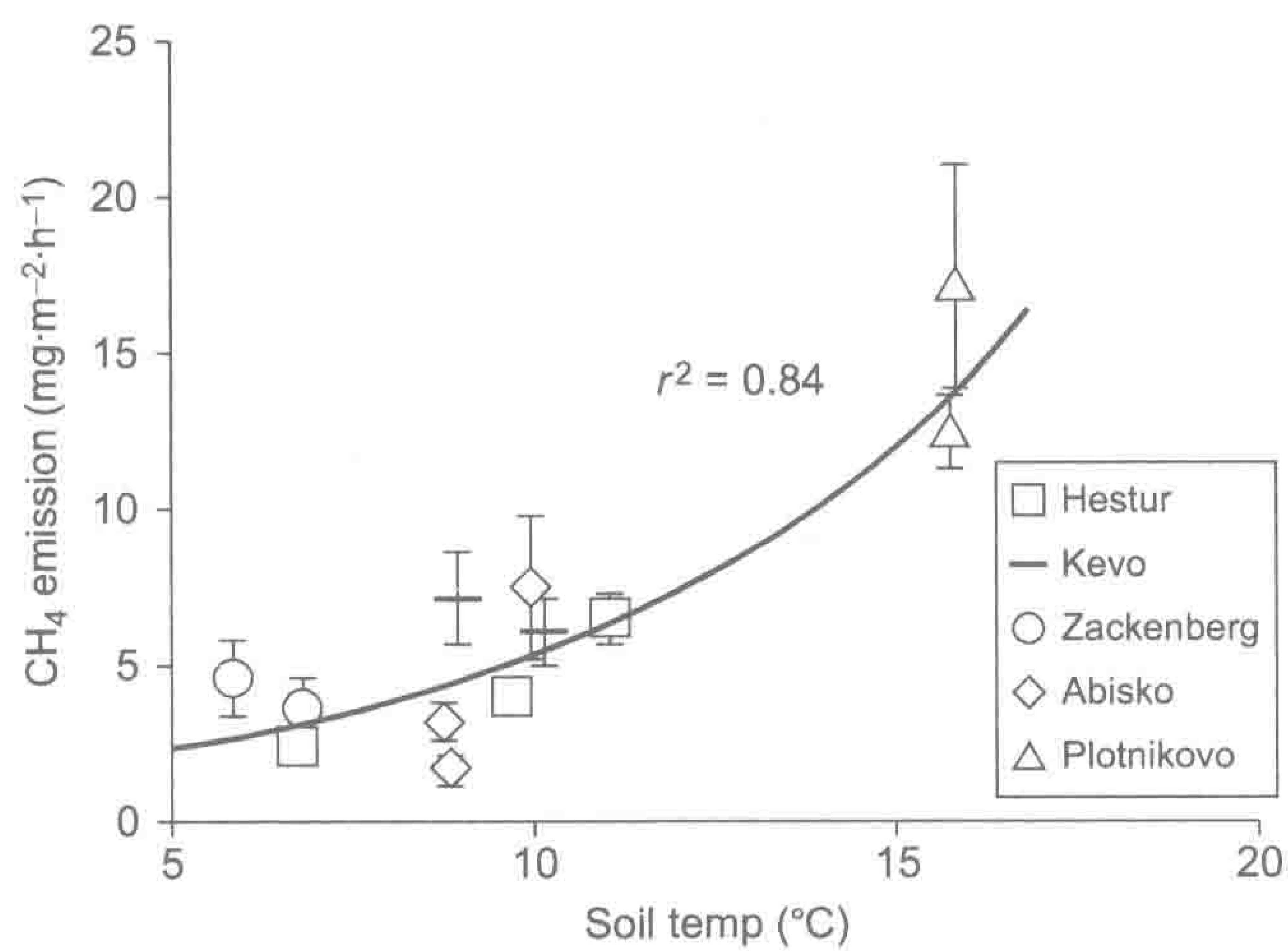


图 7.19　各研究地多年土壤季节平均温度（5 cm 土层）与季节平均甲烷排放通量（每个研究点每个生长期至少测定 8 次）关系。

来源：Christensen et al.（2003），美国地球物理联合会授权使用。

图中文字：CH_4 emission：CH_4 排放量；Soil temp：土壤温度；Hestur：法罗群岛哈斯图尔岛；Kevo：芬兰凯沃；Zackenberg：格陵兰岛萨肯博格；Abisko：瑞典阿比斯库；Plotnikovo：俄罗斯波劳特尼考沃。

7.6.8　微生物群落

湿地系统中不同最终降解途径所产生自由能的巨大差异可以用来预测不同环境条件下优势代谢过程。当 NO_3^-或铁锰氧化物在厌氧沉积物中存在时，硫酸盐还原作用一般会被遏制。同样，产甲烷作用会被 SO_4^{2-}供给所抑制。事实上，随酸雨沉降的硫酸盐可能抑制了高达 8%的当前全球 CH_4 排放（Vile et al. 2003，Gauci et al. 2004，Weston et al. 2006）。我们对厌氧代谢机制的大量理论认知是基于实验室纯培养条件下的自由能测定。近年来大量研究表明，共存的不同微生物种群共同参与了化学反应，不能被单一微生物种类所预测（Lovley and Phillips 1988，Boetius et al. 2000，Raghoebarsing et al. 2005，2006）。

7.7 湿地和水质

到此，我们主要聚焦在湿地沉积物固体有机物的碳滞留和 CO_2 或 CH_4 的气态碳损失。湿地水溶性有机碳（DOC）水文损失是其主要碳输出途径，是众多河流和滨海河口主要的有机碳与养分来源。水与泥炭接触能溶出 DOC（Dalva and Moore 1991），在泥炭土和上覆水中 DOC 浓度一般为 20~100 mg $C{\cdot}L^{-1}$，绝大部分 DOC 为腐殖质（Thurman 1985）。地下水位越高，DOC 溶出量越多，并且湿地水系与河流下游生态系统或地下水相连，使得 DOC 损失量增加（Blodau et al. 2004）。不同河流间 DOC 通量差异决定于其流域湿地面积大小（Dalva and Moore 1991，Dillon and Molot 1997，Gergel et al. 1999，Pellerin et al. 2004，Johnston et al. 2008）。

缺氧时，水饱和沉积物中有机质降解作用缓慢，维持了多数湿地中生物生长所需养分的限制，使土壤有机质含量逐渐累积。湿地因此扣留了大量来自其集水区输送来的养分和微量元素，这些元素被植物吸收后，最后进入土壤有机质中。除了植物生物量和土壤滞留元素外，湿地沉积物为反硝化菌提供了理想的反应条件，具有巨大的 NO_3^-去除能力，并将无机磷和其他微量元素转化进入有机分子（Johnston et al. 1990，Emmett et al. 1994，Zedler and Kercher 2005，Fergus et al. 2011）。除了扣留微量元素外，湿地沉积物微生物参与一系列金属甲基化，一些甲基化金属具有生物毒性，甲基化形态更易被同化（第 13 章）。

7.8 湿地与全球变化

由于湿地排水、填埋、农业种植或城镇发展，在人类历史上，湿地面积不断缩小。虽然无法确定全球湿地损失与人类干预的直接关系，最新估算认为 50%的美国陆地湿地被人类活动破坏，加拿大、欧洲、澳大利亚和亚洲发达地区的比例更高（Mitsch and Gosselink 2007）。

7.8.1 全球湿地损失

由于世界各大陆湿地对降水和蒸发模式改变非常脆弱，气候变化很可能加速湿地损失速率（第 10 章）。预测湿地损失对全球碳循环的净影响非常困难（Avis et al. 2011）。洪水暴发频率下降可能促进土壤有机质氧化作用，但有机质损失可能伴随着净初级生产力增强（NPP）（Megonigal et al. 1997，Choi et al. 2007）和 CH_4 排放减少（Bousquet et al. 2006，Ringeval et al. 2010）。

7.8.2 海平面上升与海水入侵

海水入侵滨海湿地或者干旱引起的蒸发性盐分浓缩使得一些淡水湿地变成半咸水或咸水。由此引起的离子强度变化使 PO_4^{3-}结合位点被 Cl^-和 SO_4^{2-}离子所替代，以及还原态硫化物与铁结合减少 Fe-PO_4 结合效率，导致“内部富营养化”（Caraco et al. 1989，Lamers et al. 1998，Beltman et al. 2000）。海水富含的 SO_4^{2-}提供了重要的电子受体，改

变了水渍土壤的电子受体有效性，促进了有机质降解的硫酸盐还原作用，增加了 HS^-浓度，一定程度上抑制了产甲烷作用和反硝化作用（Lamers et al. 1998，Weston et al. 2006，Sutton-Grier et al. 2011）。

7.8.3　升温

由于需要综合认知偶尔发生的直接逆效应和复杂的正负反馈效应，预测升温对湿地生物地球化学的影响并不容易。例如，高温将导致水体氧分压下降，可能进一步减少多数湿地的好氧呼吸作用面积并减慢有机质降解作用速率。同时，高温增强湿地沉积物产甲烷作用和 CO_2 排放（Avery et al. 2002）。升温对植被蒸腾作用的影响和因此改变的湿地积水周期可能对全球湿地过程产生最大的影响。

因永久冻土层融化导致高维度湿地的可能损失备受关注（Limpens et al. 2008，Schuur et al. 2008，Tarnocai et al. 2009，McGuire et al. 2010，Koven et al. 2011，Shaver et al. 2011）。超过 50%全球湿地位于高纬度地区（图 7.1），最新估计 16 720 亿 t 土壤碳储存在北部永久冻土层区，其中 88%在永冻土中（Tarnocai et al. 2009）。许多北部湿地水文因永久冻土层隔离而未被排出，但永久冻土层融化将导致湿地排水，产生气候变化正反馈，即增强排水前水饱和的有机质降解作用（Avis et al. 2011）和大量 DOC 水文损失（Guo et al. 2007，Olefeldt and Roulet 2012）。

泥炭湿地生态系统储存的丰富土壤有机质源于长时间的非完全降解作用，而非有机物高生产量。当水位下降时，泥炭降解作用增强（Yu et al. 2003，Fenner and Freeman 2011），因此干燥的北冰洋气候将导致水位下降，增强有机质氧化作用。如果全球变暖引起泥炭湿地水饱和度变化，尤其在高纬度北部地区，进入大气的甲烷排放通量将发生变化。当这些土壤温度升高、变干，大气甲烷排放通量将减少而大气 CO_2 排放通量将增加（Freeman et al. 1993，Moore and Roulet 1993，Funk et al. 1994）。气候变暖可能引起泥炭湿地灾难性碳损失目前备受关注。湿地排水（无论是有意的或由于干燥气候引起的）使得湿地可能发生火灾，使火烧到更深层泥炭或者更大的空间范围（Grosse et al. 2011）。近来在美国阿拉斯加（Mack et al. 2011）和加拿大（Turetsky et al. 2011）的泥炭湿地火灾烧去了几个世纪积累的泥炭。

7.8.4　CO_2 浓度上升

据实验室和野外试验，湿地植物地上部分总生物量对 CO_2 浓度上升的响应没有旱地生态系统的响应稳定。在泥炭湿地的一些实验中增加 CO_2 浓度的研究表明，大气 CO_2 升高增加了维管束植物生物量，但伴随着泥炭生成苔藓类（尤其泥炭藓）的消失而被抵消（Berendse et al. 2001，Freeman et al. 2001a）。在半咸水滨海湿地，Langley 和 Megonigal（2010）发现维管束植物生物量的 CO_2 响应受养分有效性低的限制，许多湿地养分周转率低，明显限制了植物对 CO_2 浓度升高的响应，即固定更多的碳到生物量中。野外和实验室证据都表明 CO_2 浓度上升可增加湿地植物有机物分泌作用、加剧湿地 DOC 损失（Freeman et al. 2001a）、促进有机质氧化作用（Wolf et al. 2007）、增加 CH_4 生成量（Vann and Megonigal 2003，van Groenigen et al. 2011）。

自然湿地甲烷年排放通量约为 140 百万 t $CH_4 \cdot yr^{-1}$，占全球大气甲烷总排放量的绝大

部分（第 11 章）。大气甲烷含量每年约增加 1%，研究者认为这与湿地生态系统过程的变化或湿地空间变异有关。全球产甲烷作用随水稻种植增加而增强，最新估算约占 25% 的全球湿地甲烷排放量（Hein et al. 1997，Houweling et al. 2000a，Wuebbles and Hayhoe 2002，Fletcher et al. 2004，Wang et al. 2004）。大量研究表明 CH_4 产生量与净生态系统生产力（NEP）高度相关（图 7.17），CO_2 浓度上升促进湿地植物生长，同时也为产甲烷菌提供更多有机物（Megonigal and Schlesinger 1997，Vann and Megonigal 2003，Fenner et al. 2007）。根据 16 个自然湿地和 21 个稻田 CO_2 富集试验结果的元分析（meta-analysis）表明，CO_2 浓度上升促进湿地 CH_4 排放 13.2% 和稻田 CH_4 排放 43.4%（van Groenigen et al. 2011），增加的 CH_4 产量与湿地因 CO_2 浓度上升增加的碳扣留量相抵。总而言之，湿地 CO_2 浓度上升效应研究仅提供了有限的证据表明 CO_2 浓度上升能提高植物生物量，CO_2 浓度上升可能促进土壤有机质氧化作用增强和 CH_4 产生亦备受关注。

7.9 小　　结

湿地仅覆盖了很小部分的大陆陆地表面，其面积正在不断萎缩中，但在全球生物地球化学中扮演了重要角色，储存了 50%的土壤有机质，产生了 20%以上的 CH_4，显著减少了无机养分向河网和海洋的流失。湿地在区域到全球尺度的生物地球化学循环中的独特角色源于湿地土壤每年都有一定时间或全年的淹水厌氧期。湿地异养生物因氧有效性限制抑制了降解作用、减缓了养分周转，允许不同代谢途径主导生态系统碳循环，使碳循环通过微生物热力学与硝酸盐、锰、铁、硫酸盐和氢等过程相耦合。

推荐阅读

Reddy, K.R., and R.D. DeLaune. 2008. *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. Taylor and Francis.

Megonigal, J.P., M.E. Hines, and P.T. Visscher. 2003. Anaerobic metabolism: Linkages to trace gases and aerobic processes, pp. 317–324. In W.H. Schlesinger, editor. *Biogeochemistry*. Elsevier-Pergamon.

Stumm, W., and J.J. Morgan. 1996. *Aquatic Chemistry* (third ed.). Wiley.

Wetzel R.G. 2001. *Limnology* (third ed.). Academic Press.

Zehnder, A.J.B. 1988. *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Wiley.

习题

7.1 计算当反硝化作用实际自由能与好氧呼吸作用相当时的氧浓度。假设起始条件为：0.1 mg NO_3^--N·L^{-1}、5 mg DOC-C·L^{-1}、pH 为 7、1 个标准大气压。再假设硝态氮输入来自肥料或酸雨，浓度为 5 mg·L^{-1} 时的上述氧浓度。

7.2 用以下方程来预测 1 hm^2 西伯利亚永久冻土在两种不同夏季融化条件下的碳损失。
$C_t = C_0$（$1-e^{-kt}$），其中，C_t 为研究时期的累积碳排放；C_0 为永久冻土在融化时可能被微生物降解的碳含量；k 为降解作用周转期倒数；t 为研究时长。假设土壤容重为 1 g·cm^{-3}、土壤碳含量为 15 mg·g^{-1}（10%土壤碳可能被降解）、Q_{10} 为 1.9、基础呼吸作用速率为 2.5 mg C·g^{-1} 土。利用这些数据分别估算冷生长季（平均温度为 5℃）和暖生长季（平均温度为 10℃）时 30 天的碳损失量。假设在冷生长季永久冻土可融化 10 cm，而暖生长季可融化 20 cm。重复计算在更长暖生长季（平均温度为 10℃、45 天）的碳损失。相关数据来自于 Dutta 等（2006）。

7.3 酸雨和咸水入侵因输入硫酸盐而降低湿地产甲烷量。利用自由能计算来证明当 SO_4^{2-}浓度从淡水的 10 mg·L^{-1} 到全海水 2701 mg·L^{-1} 时硫酸盐还原作用产自由能变化。将计算结果与产甲烷作用和反硝化作用产自由能一起作图。假设沉积物为厌氧状态、pH 为 7、有机碳充足。在相同条件下，与产

甲烷作用和反硝化作用比较自由能产量（假设 1.0 mg NO_3^--N·L^{-1}）。当硫酸盐浓度达到多少时，硫酸盐还原菌产能分别超过产甲烷菌和反硝化菌？

7.4 利用植物光合作用与 CH_4 排放通量关系（图 7.17b）计算在环境 CO_2 浓度和升高 CO_2 浓度下，植物生物量碳固定因 CO_2 浓度上升的增量与 CH_4 排放损失的抵消量。假设 50%光合作用固定碳进入生物量，甲烷的温室效应是 CO_2 的 25 倍（IPCC 2007）。这一抵消作用在淹水和不淹水时有差异吗？［提示：可将 Vann and Megonigal（2003）的原图通过尺子量按比例转化为数字，或者用其他，比如用“data thief”软件（www.datathief.org）来转化］

CHAPTER 8

第8章 陆地水体

提　纲

8.1 引　言

在地球历史上，地表淡水生态系统（湖泊和河流）只占地球总水量的不到 0.02%，占陆地总表面积也不到 3%（图 10.1，Wetzel 2001，Lehner and Doll 2004）。地表水在陆地表面小小的足迹掩盖不住其对人类文明和全球生物地球化学的重要性。地表水源源流淌并且容易获得，河流和湖泊为地球上绝大多数人口供应淡水。除了提供作物生长所需水分外，陆地水体还孕育了淡水渔业，现约占全球年鱼产品的 1/3 左右[①]。同时，地表水被高效管理，用于废弃物排放、货物运输和水力发电等方面。

第 4 章已经详细探讨了河流将元素从陆地向海洋的运输过程。在漫长的地质年代，水流穿越陆地表面，风化火成岩，形成沉积岩和盐的海洋。然而，在向下游运输的过程中，元素被淡水水生生态系统生物群落进行了多次的吸收和转换，大量的风化产物和陆源有机

① 联合国粮农组织“世界渔业和水产业状况 2010”报告。可从 www.fao.org/docrep/013/i1820e/i1820e.pdf 下载。

质在湖泊沉积物中被保存数千年。本章将探讨水生生态系统的生物地球化学过程，着重探究它们对陆地表面向海洋输送生物地球化学物质的形式、时长和数量的影响程度。

本章将以较大篇幅阐述湖泊、河流和河口的主要特征。尽管传统生物地球化学研究往往将它们作为独立的系统，但在现实世界中，小溪、池塘、湖泊、河流和河口构成了淡水栖息地连续体，从最小的源头溪流直到与海洋或湖泊汇流。即使有些水体没有地表径流与河流相接，在足够长的时间尺度上，它们通过地下水或洪水与主要河流或其支流水文相通。仔细研究任一景观的卫星图像均充分证实了河流的网络结构和流水与静水水体栖息地间的关联性（图 8.1）。

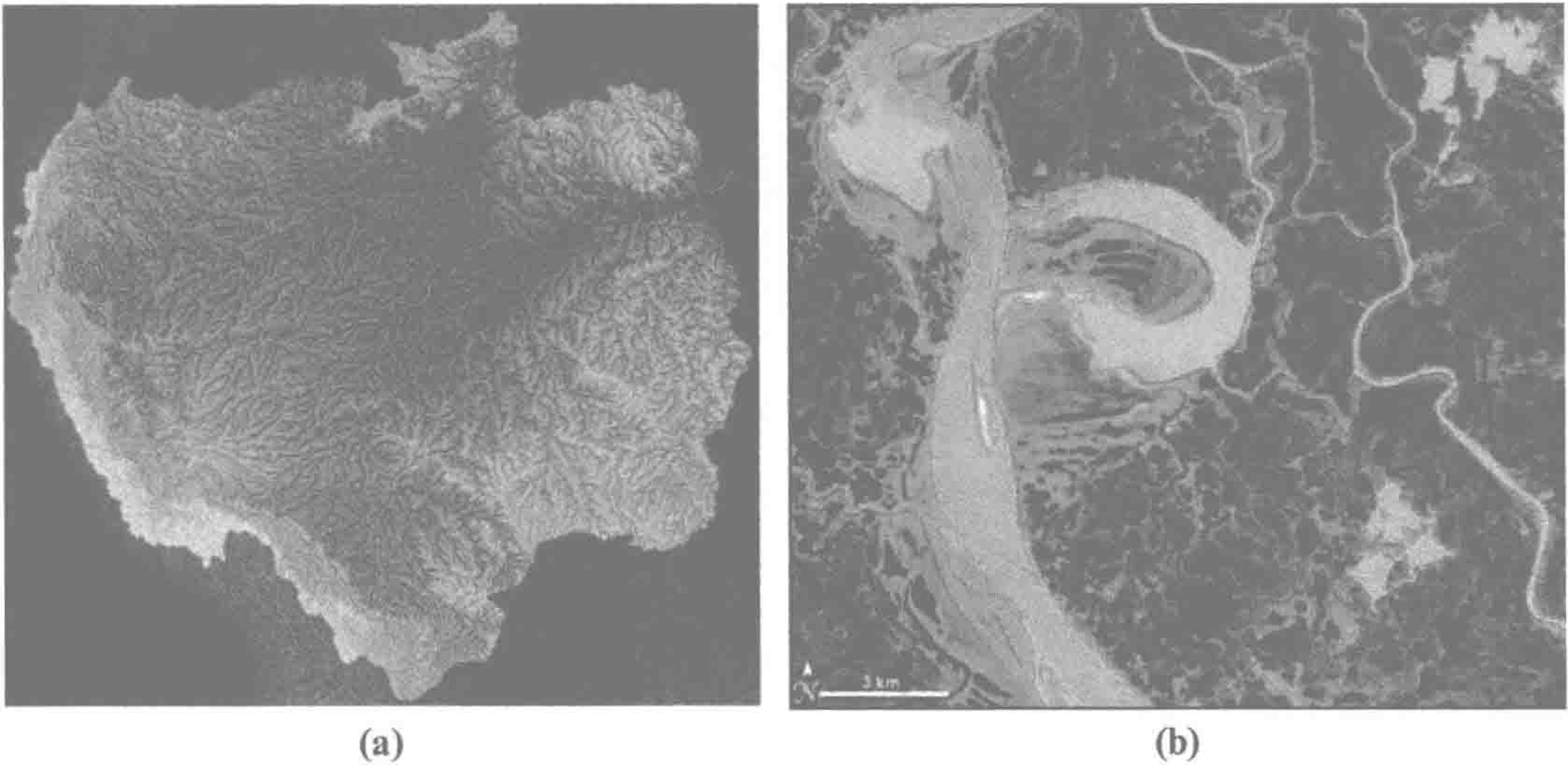


图 8.1　两个河流网络：（a）亚马孙河盆地影像，目前估算总河长为 6800 km，从 4500 m 海拔的上游（白色）流向海平面（深绿色）；（b）由加拿大麦肯齐河三角洲河段在 2005 年 8 月 4 日的影像，当时湖泊和麦肯齐河河漫滩地均已解冻。

来源：两个影像均由美国国家航空航天局（NASA）地球观测站提供。（a）由航天飞机地形测绘雷达（SRTM）数据与世界野生动物基金会 HydroSHEDS 项目（Lehner et al. 2008）河流数据融合而成。（b）由 NASA 的 Terra 卫星搭载热发射和反射辐射仪（ASTER）拍摄。

8.1.1　水的特性

水独特的物理和化学性质显著地调控着水生生态系统的生物地球化学过程。光在透过水时发生衰减，因此，当部分太阳能辐射进入淡水生态系统时也随深度衰弱。表层水一般比深层水温暖、更易透光。与陆地生态系统大气从底部加热（第 2 章）不同，水体在表层通过光吸收加热。液态水密度随温度变化，淡水在 4℃时密度最大。因此，太阳能在表层的辐射引起密度梯度，使表层水和深层水栖息地间被物理性区分，这对湖泊、水库和大江大河生物地球化学过程产生重要的影响。

1. 气体扩散和溶解

第 7 章探讨了氧气在水中的缓慢扩散，解释了湿地和旱地土壤生物地球化学过程的众多不同。表层水与大气可自由交换氧气，但当呼吸作用耗氧超过氧气扩散速率时，深层水体氧气耗竭。因此，水生生态系统沉积物常处于厌氧状态，厌氧代谢过程主导其生物地球化学过程。

与陆地生态系统不同，水生生物群落并不是“沐浴”在大气 CO_2 中，而是 CO_2 溶解在水中，以溶解态 CO_2、碳酸氢根与碳酸根离子分配赋存。这三种形态总称为溶解态无机碳（DIC），通常缩写为$\sum CO_2$。各形态的相对比例取决于 pH：



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

当 pH＜4.3 时，大多数 CO_2 以溶解态气体存在；当 pH 为 4.3~8.3 时，HCO_3^-是溶解态无机碳的主要形态；当 pH＞8.3 时，CO_3^{2-}为主。大多数淡水生态系统 pH 为 5~8，因此，大多数淡水水体溶解态无机碳以 HCO_3^-为主。

8.1.2 水陆关系

1. 水文流径

大多数陆地表面降水量超过蒸散量，在不同地形景观中，多余的水在重力作用下形成表面水流。当地表供水超过蒸散量时，多余的水可以垂直入渗进入地下水，然后顺坡在地表下流动；或者当降水量高于土壤入渗量时（或土壤被压实或被覆盖时），多余的水在陆地表面顺坡流动。水顺其流径到达接受水体，进入地下水径流、入渗径流或地表径流（图 8.2）。当陆地表面低于地下水位时，形成永久性的地表水（第 7 章）。当周边景观汇集水流大到可以侵蚀沉积物和陆地表面物质时，河道形成（Montgomery and Dietrich 1998）。

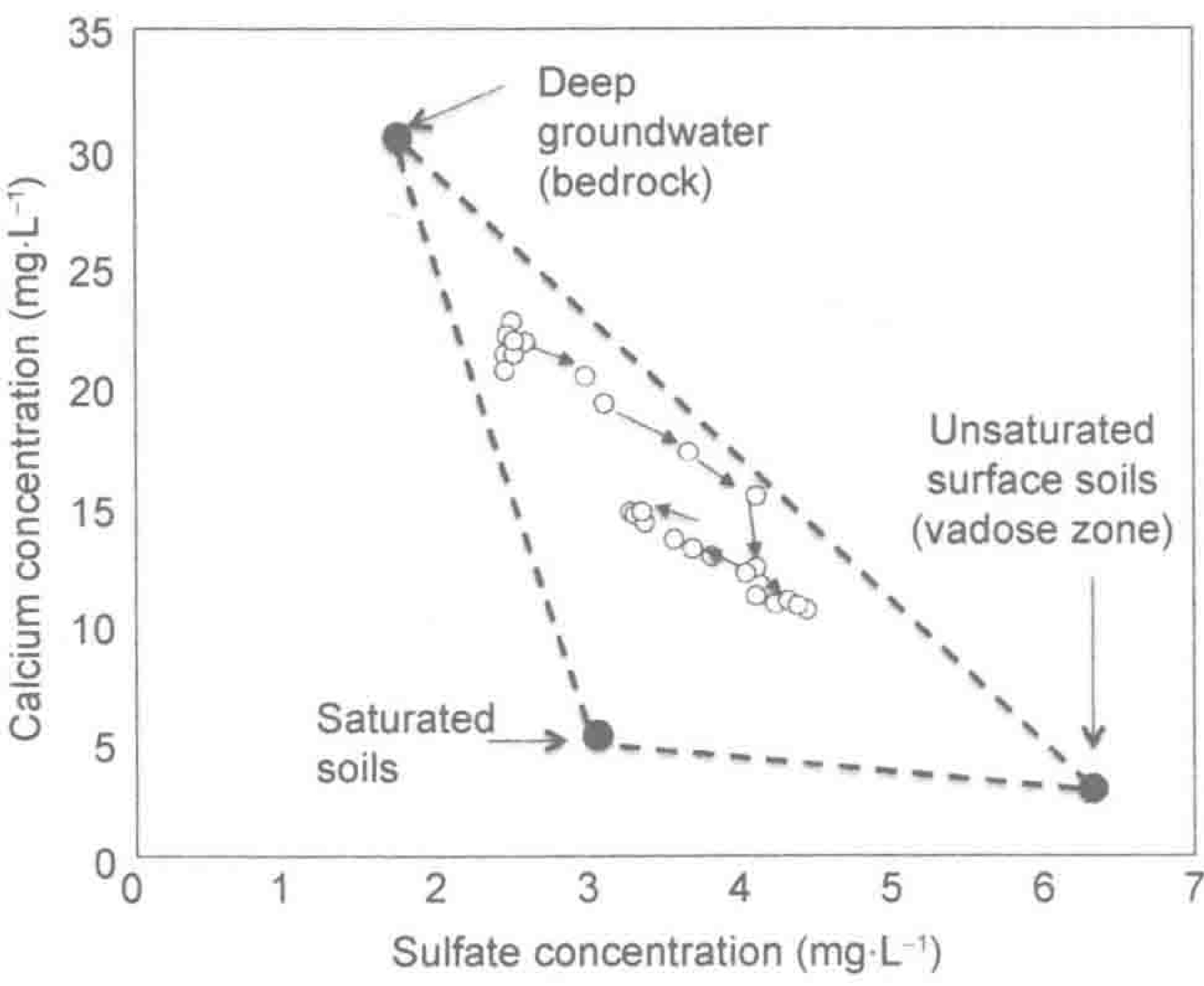


图 8.2 在美国田纳西州 Walker 支流流域应用水文流径三元模型，对 1991 年 3 月暴雨期间（空心圆点）溪水中[Ca^{2+}]和[SO_4^{2-}]浓度与 3 种流径平均浓度（实心圆点）比较。随着暴雨持续，溪水以浅层渗流流径为主，随后以饱和土壤流径为主。

来源：改自 Mulholland（1993）

图中文字：Deep groundwater：深层地下水；Bedrock：基岩；Unsaturated soils：水不饱和土壤；vadose zone：入渗区；Saturated soils：水饱和土壤；Calcium concentration：Ca 浓度；Sulfate concentration：硫酸盐浓度。

水随流径流动的途径和速率决定了水的化学性质。例如，美国田纳西州东部一入渗径流补给小溪，在夏季时溪流缓慢，在碳酸岩基岩上滞留时间长，溪水含 Ca^{2+}浓度高；当暴雨过境时，酸沉降带来大量 SO_4^{2-}入渗通过土壤渗流区累积[①]（Mulholland 1993）。相反，流经永久性水饱和土壤进入小溪的水的两种离子浓度相对较低（图 8.2）。由于每种

① 水不饱和表层土壤。

流径具有特定的 Ca^{2+}：SO_4^{2-}比值，这使得通过长期监测溪水 Ca^{2+}：SO_4^{2-}比值估算不同流径的相对贡献成为可能。

类似的比较分析可以区分不同水生生态系统的主要水源。Lotting 等（2011）比较了美国威斯康星州北部高地湖区的小溪和湖泊的水化学，发现溪水 Ca^{2+}浓度是湖水的 4 倍左右，这表明溪流来自于长时间与矿物接触的地下水，而入湖水流则主要来源于降雨和与矿物接触时间短流径的地下水。

正如这一案例所示，大多数河流的河水主要来自于集水区陆地景观地下水和上游源水，而降水是湖泊的重要水源，其相对贡献随湖泊大小增加。任一时刻，河流或湖泊的水容积（V）反映了降水、地表径流和土壤水与地下水交换输入量间的平衡［式（7.1）］。水在一水生生态系统中的滞留时间（MRT）决定了生物影响输出水中元素形态、含量和时长的影响程度：

$$\text{MRT} = V/\sum \text{inputs（各种输入总量）}$$

河流流入和降水的输入相对容易测定，然而，地下水输入量的准确表征非常困难。地下水净输入或净输出量一般由差值计算。湖泊和河流底部沉积物是地表水和地下水发生交换的活跃区，以至于这些净通量估算可能显著低估了地下水交换的总通量（Covino and McGlynn 2007，Poole et al. 2008）。

来自集水区陆地景观输送进入地表水和地下水的水流携带了具有其流过流域流径特征的水溶性和可侵蚀的元素。因此，溪流元素通量曾被用于认知陆地生态系统生物地球化学过程（第 4 和第 6 章，Likens and Bormann 1995）。例如，溪水 NO_3^-浓度的季节性变化（即非生长季高而生长季低）一般用于指示植被氮吸收对流域氮输出的影响［如美国新罕布什尔州黑熊溪（Bear Brook）；Bernhardt et al. 2005］（图 8.3）。陆地植被对溪流养分浓度的这种影响只能在水滞留时间相对短（<1 年）的流域观测到（Lutz et al. 2012）。

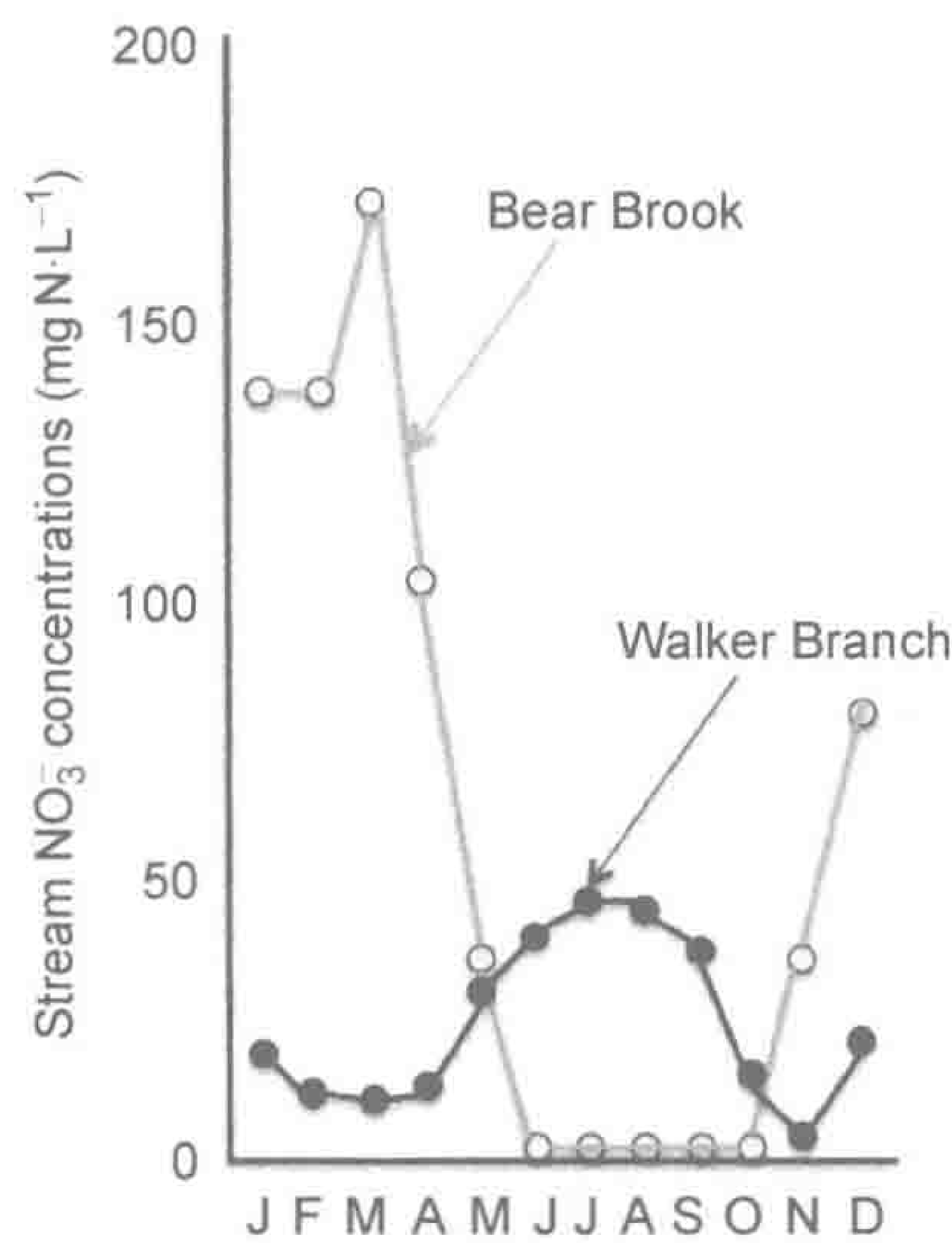


图 8.3　美国田纳西州橡树岭国家实验室附近的 Walker 支流（黑色圆点）和新罕布什尔州哈伯溪实验林的 Bear 溪（灰色圆点）每月溪水 NO_3^-浓度比较。

来源：Mulholland（2004）and Bernhardt et al.（2005）

图中文字：Stream NO_3^- concentration：溪水 NO_3^-浓度；J、F、M、A、M、J、J、A、S、O、N、D：不同月份的第一个英文字母；Bear Brook：黑熊溪；Walker Branch：Walker 支流。

在土层深厚和地下水滞留时间较长的流域，陆地植被 N 吸收的季节性变化不足以改变大容量地下水的 N 浓度，溪水 N 浓度相对恒定。在这样的流域，当溪流自身生物需求达到峰值时，溪水养分浓度将会有所下降。例如，Walkers 支流，其地下水渗流 NO_3 浓度常年稳定，最低年 NO_3^-浓度发生在春季水华期和秋季落叶期（图 8.3，Mulholland 2004，Roberts et al. 2007）。且不论两条小溪均流经成熟的落叶林、具有相同的陡峭岩石河道，流水 NO_3^-输出的不同主要源自于水文的不同。

2. 离子化学

地表水离子组成通常包括 4 个主要阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+和 K^+）和 4 个主要阴离子（HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和 Cl^-），以及浓度较低的 N、P、Fe 和其他微量元素离子（Livingstone 1963，Meybeck 1979）（表 4.7）。地表水的离子组成和浓度与集水区地质性质、降水化学性质和蒸发浓度强度显著相关（Gibbs 1970）。集水区来自大气沉降的海洋盐分和酸性挥发物质，带来了大量的盐基阳离子（Na^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}）或酸根阴离子（SO_4^{2-}和 NO_3^-），大部分迁移到地表水中。

河水约 2/3 的 HCO_3^-来自于大气，或直接来自 CO_2，或间接来自所在陆地生态系统的有机物降解作用和根呼吸作用（Meybeck 1987，Jones and Mulholland 1998，Raymond and Cole 2003）。河水和湖水一般为 CO_2 过饱和，是大气 CO_2 的净（贡献）源（表 8.1）

表 8.1　陆地水体 CO_2 排放的估量

区域类别	陆地水体面积（×1000 km^2）	pCO_2（中值）（ppm）	气体交换速率（中值）（k_{600} $cm \cdot h^{-1}$）	单位面积排放量（中值）（$g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$）	区域排放总量（中值）（$10^{15} g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$）
热带（0°~25°）					
湖泊和水库	1 840~1 840	1 900	4.0	240	0.45
河流（宽度>60~100 m）	146~146	3 600	12.3	1 600	0.23
溪流（宽度<60~100 m）	60~60	4 300	17.2	2720	0.16
湿地	3 080~6 170	2 900	2.4	240	1.12
温带（25°~50°）					
湖泊和水库	880~1 050	900	4.0	80	0.08
河流（宽度>60~100 m）	70~84	3 200	6.0	720	0.05
溪流（宽度<60~100 m）	29~34	3 500	20.2	2 630	0.08
湿地	880~3 530	2 500	2.4	210	0.47
北部和北极（50°~90°）					
湖泊和水库	80~1 650	1 100	4.0	130	0.11
河流（宽度>60~100 m）	7~131	1 300	6.0	260	0.02
溪流（宽度<60~100 m）	3~54	1 300	13.1	560	0.02
湿地	280~5 520	2 000	2.4	170	0.49
全球		全球陆地			
湖泊和水库	2 800~4 540	2.1%~3.4%			0.64
河流（宽度>60~100 m）	220~360	0.2%~0.3%			0.30
溪流（宽度<60~100 m）	90~150	0.1%~0.1%			0.26
湿地	4 240~15 220	3.2%~11.4%			2.08
全部陆地水体	7 350~20 260	5.5%~15.2%			3.28

来源：Aufdenkampe et al.（2011）。美国生态学学会授权使用。

（Cole et al. 1994，Quay et al. 1995，Richey et al. 2002，Mayorga et al. 2005，Cole et al. 2007，Aufdenkampe et al. 2011）。部分 CO_2 是由于陆地有机物在水生系统中降解和陆地呼吸作用产生后通过入渗流径随水输送到水生生态系统中。这一被迁移的土壤呼吸作用贡献了众多淡水生态系统排放的部分 CO_2。

陆地生态系统淋溶的无机养分是接受水体养分来源。就如供水超过蒸散量时产生地表径流一样，陆地表面养分供给超过生物需求量和土壤吸附容量时，接受水体养分输入增加。地表水 N 和 P 浓度增量可由流域养分输入量预测（图 8.4 和图 8.5，Vollenweider 1976，Meybeck 1982，Peierls et al. 1991，Sharpley et al. 1996，Boyer et al. 2002，Howarth

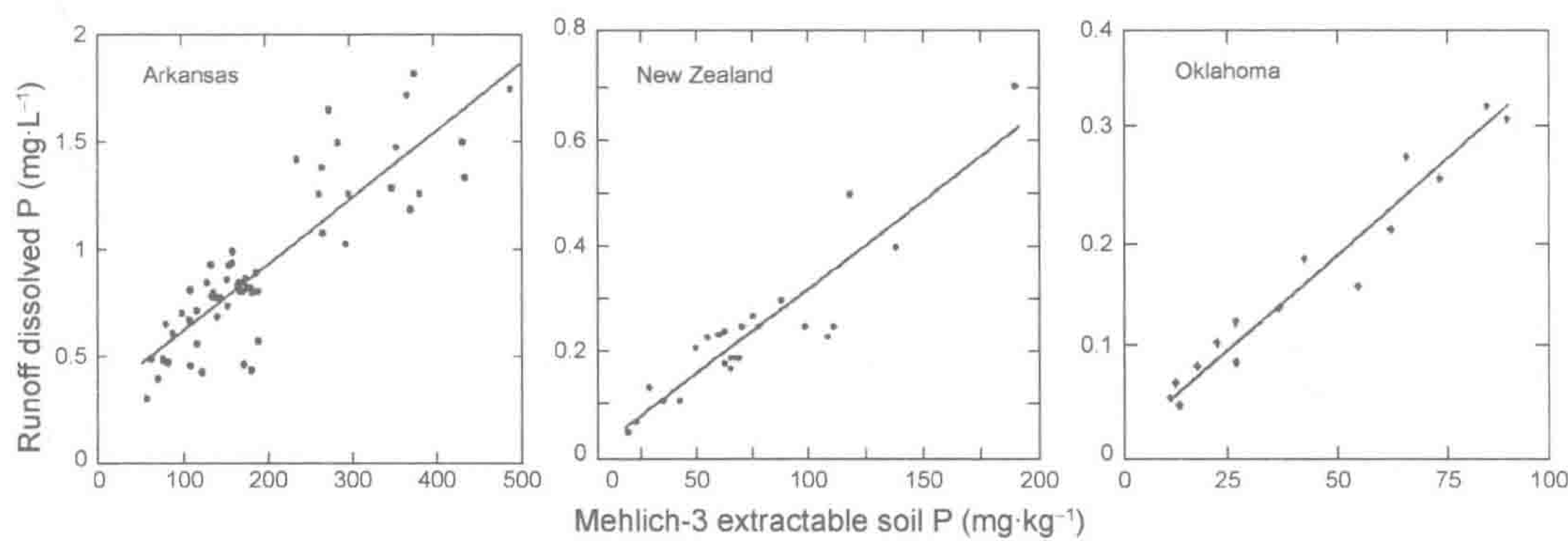


图 8.4　地表水养分浓度反映了其集水区的养分输入。农业流域土壤可提取态 P 浓度可预测接受水体水溶态 P 浓度。

来源：Sharpley et al.（1996），水土保持协会授权使用。

图中文字：Mehlich-3extractablesoilP：Mehlich-3 浸提剂提取态 P；Runoff dissolved P：径流水溶态 P；Arkansas：阿肯色州（美国）；New Zealand：新西兰；Oklahoma：俄克拉荷马州（美国）。

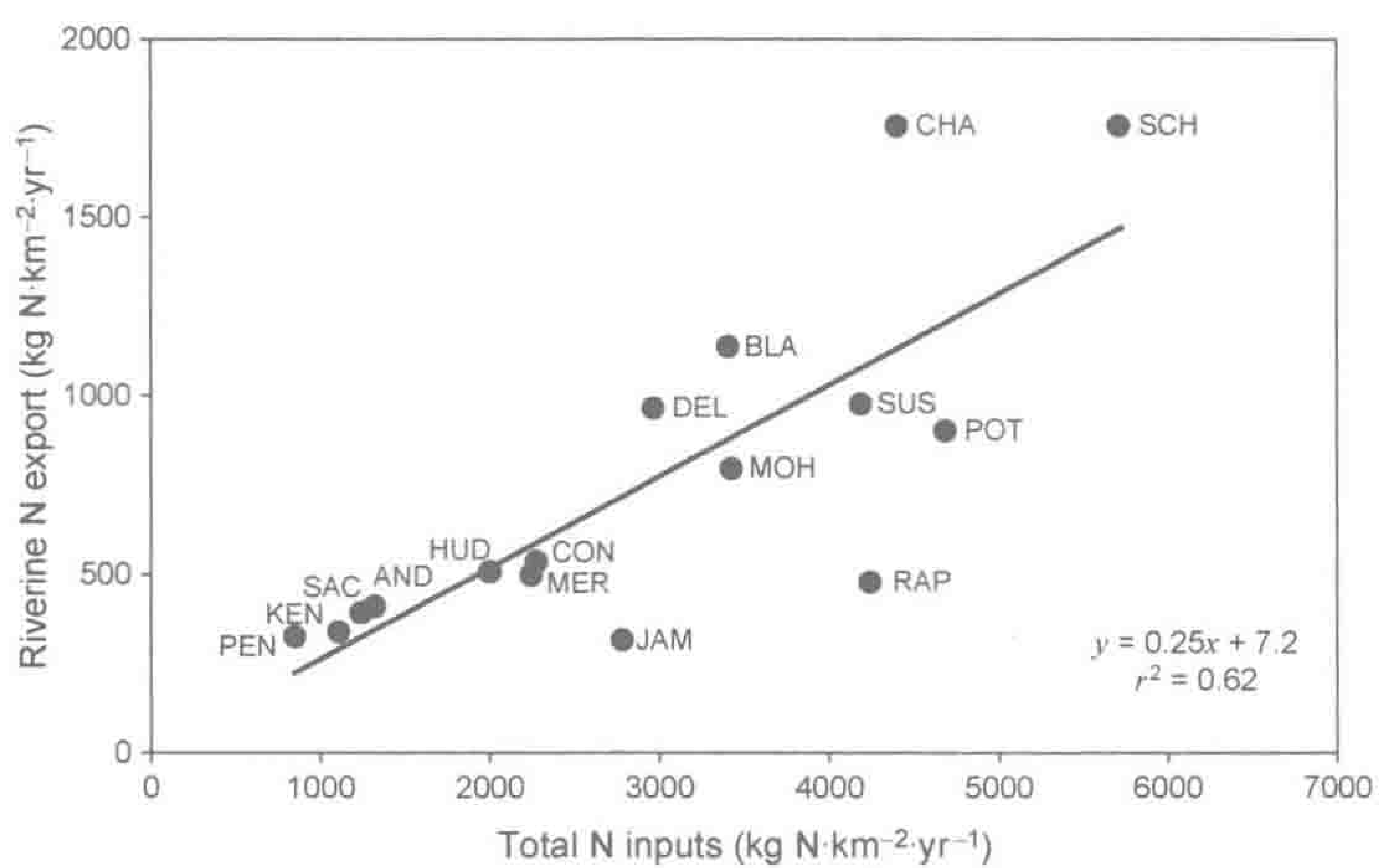


图 8.5　通过分析美国东北部 16 大河流，河水氮输出量与各自集水区氮输入新增量显著相关。从北到南，各集水区分别为 Penobscot（PEN）、Kennebec（KEN）、Androscoggin（AND）、Saco（SAC）、Merrimack（MER）、Charles（CHA）、Blackstone（BLA）、Connecticut（CON）、Hudson（HUD）、Mohawk（MOH）、Delaware（DEL）、Schuylkill（SCH）、Susquehanna（SUS）、Potomac（POT）、Rappahannock（RAP）、James（JAM）。

来源：Boyer et al.（2002），美国生态学学会授权使用。

图中文字：Riverine N export：河流 N 输出量；Total N inputs：总 N 输入量。

et al. 2012）。流域养分输入量和接受水体养分浓度的正相关关系可被一般的流域改造活动（如安装排水瓦管和排洪管道、土壤压实和路面铺设等）加强，这些活动减少了陆地土壤中水的滞留时间，也减少了雨水入渗进入地下水的水量。

水生藻类整体 N：P 质量比[①]平均约为 7.2（变化范围为 3~20，Klausmeier et al. 2004），但地表径流 N：P 质量比变化范围更大。未施肥林地和原野地表径流 N：P 质量比为 20~200，而未经处理污水、城市暴雨径流和养殖场径流中的多数污染物都富含 N 和 P，各自 N：P 质量比约 1~10（Downing and McCauley 1992）。N 和 P 绝对量及其相对组成比例都是淡水生物地球化学过程的重要驱动者。

溶液中溶解态离子总质量为离子强度。离子强度通常以毫当量（mEq）电荷为单位（第 4 章），野外测量时为电导率（electrical conductivity）[②]。地表水离子组成决定了其碱度，是测定碳酸盐系统中水的缓冲能力。碱度被定义为

$$碱度 = [2CO_3^{2-} + HCO_3^- + OH^-] - H^+ \quad (8.1)$$

大致相当于水的阳离子和阴离子的平衡，即：

$$碱度 = [2Ca^{2+} + 2Mg^{2+} + Na^+ + K^+ + NH_4^+] - [2SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-] \quad (8.2)$$

碱度一般为滴定水样到 pH 4.3 时测定的离子强度（mEq L^{-1}）。除了盐基阳离子交换（第 4 章），氢离子（H^+）可被有机酸（A^-）质子化作用或经溶解或交换过程的致酸阳离子 Al^{3+}释放所消耗［式（4.10）~式（4.12）］。因此，滴定水样到 pH 4.3 常被认为代表了水样的酸中和能力（ANC），是用于描述地表水无机和有机组分总量对酸化作用的抵抗能力（Schindler 1988）。碱度和 ANC 可互用。

理解系统酸中和能力（ANC）的最简单方式就是电荷平衡。溶液中带正电荷和负电荷的离子必须是电荷平衡的，因此，当酸雨或酸性矿山尾水将酸性负电荷阴离子（SO_4^{2-} 和 NO_3^-）输入流域中时，这些负电荷必须被伴随质子（H^+）或经溶解或离子交换过程释放的正电荷阳离子（Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}）所中和。Hinderer 等（1998）发现在一个缓冲性良好的集水区，当 H_2SO_4 和 HNO_3 沉降增加时，接受湖泊 H^+没有变化。酸雨增加的 SO_4^{2-}和 NO_3^-沉降大幅提高了入湖径流的盐基阳离子浓度（图 8.6）。根据这一机制，酸雨能提高碳酸盐岩流域接受地表水体的碱度（Kilham 1982，Lajewski et al. 2003）。

在多数淡水水体中，来自集水盆地的离子是其 ANC 的主要来源，地表水阳离子通常被 HCO_3^-平衡（Stoddard 1999）。土地利用方式改变增强了土壤盐基阳离子的侵蚀和耕作相关的风化作用，从而增加地表水碱度（Edmondson and Lehman 1981，Renberg et al. 1993，Raymond and Cole 2003）。相反，地表水流经缓冲能力不佳的流域，即降水通过阳离子交换量（CEC）较小的土壤且未接触碳酸盐岩时，地表水非常容易被酸雨酸化。一般来说，湖泊的 ANC 要显著低于同一景观区域的溪流（Lottig et al. 2011），因此，湖泊比溪流更可能被酸化。

湖泊内生碱度对酸化过程来说变得越来越重要（Schindler 1986）。硫酸盐还原作用、硫酸盐的矿物吸附作用和反硝化作用等过程消耗水体 SO_4^{2-}和 NO_3^-，可增加湖泊碱度

① 将 N：P 质量比乘以 2.21 可以转换为 N：P 摩尔比。质量比为 7.2 相当于 N：P 摩尔比为 16。N：P 摩尔比范围为 6.6~44.2（Klausmeier et al. 2004）。

② 水体导电的能力，常用单位为 μS·cm^{-1}，电导率随离子强度增大而增大。

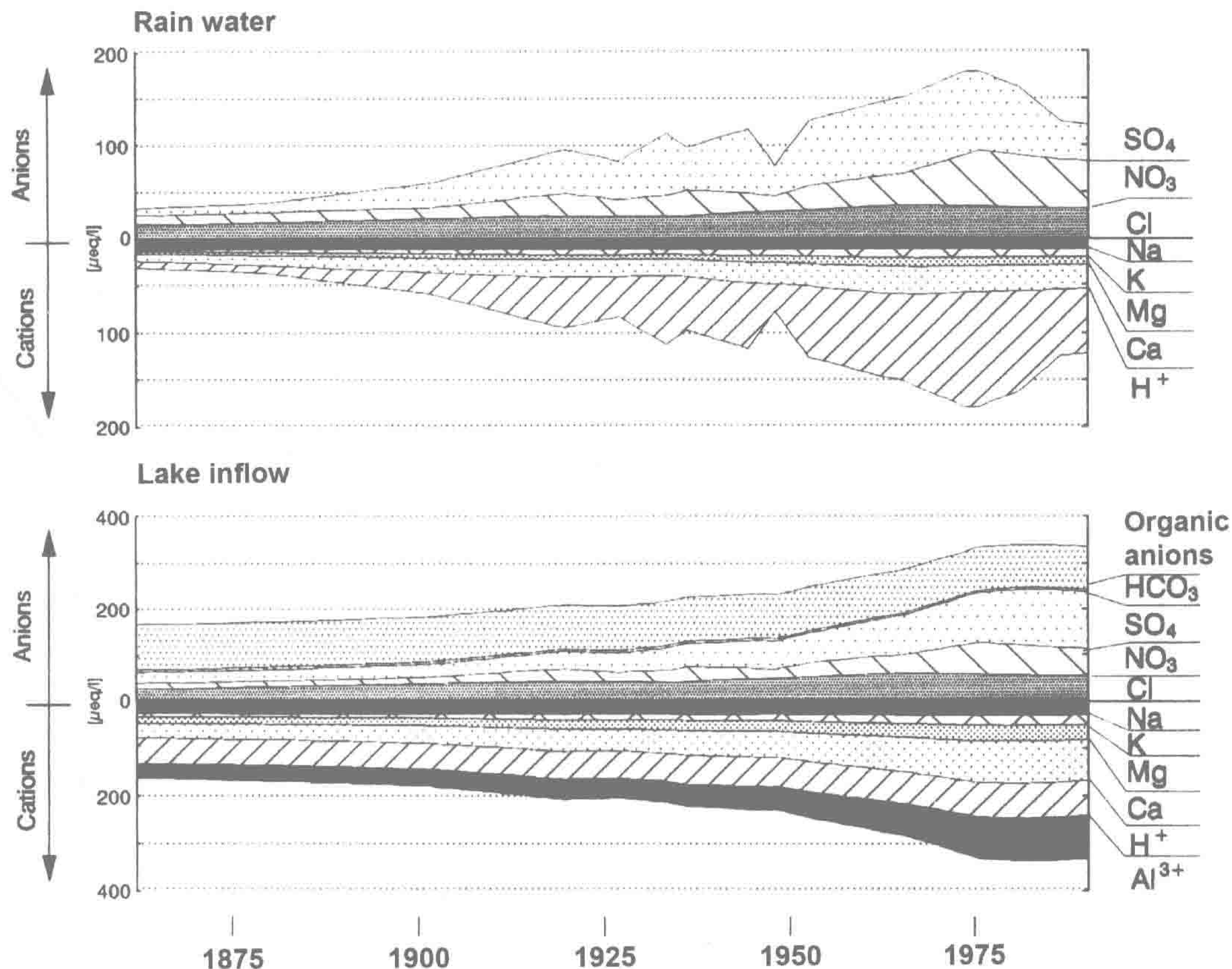


图 8.6　工业革命时期雨水与入湖径流间电荷平衡变化趋势的古湖泽重建。注意：当记录中的雨水变得越来越酸时（即雨水 H^+和酸性阴离子 SO_4^{2-}和 NO_3^-贡献随时间增加时），入湖径流 pH（H^+）没有显著变化。代替的是，随时间大量增加的 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度伴随着盐基阳离子（K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}）和水溶态 Al^{3+}的增加。

来源：Hinderer et al.（1998）

图中文字：Rain water：雨水；Lake inflow：入湖径流；Cation：阳离子；Anions：阴离子；Organic anions：有机阴离子。

（Schindler 1986，Kelly et al. 1987）。也许很矛盾，但正因为此，向湖泊输送 NO_3^-和 SO_4^{2-}可增强其 ANC（Cook and Schindler 1983）。相反，由于光合作用产生的有机碳和浮游植物产生的方解石下沉作用消耗 HCO_3^-，将其同化到生物量或沉积矿物中，从而降低了湖泊碱度。

3. 有机补偿

未被陆地生态系统储存或呼吸作用消耗的有机碳以水溶态有机分子（通称为 DOM）、侵蚀土壤矿物结合态 OM 或植物凋落物的形式随水输出。这些陆源碳补充和主导了水生生态系统代谢作用。外源输送而来的碳具有连续性的粒径梯度，OM 组分常由其粒径表征（图 8.7）。对周长∶体积比较大的水生栖息地（如小溪、辫状河流、池塘）来说，植物凋落物直接输入代表了大部分颗粒有机物（POM）年输入量，其粒径和异养生物有效性变化较大（图 8.7）。POM 一般被分成两个粒径：>1 mm 的粗颗粒有机物（CPOM）；1~53 mm 的细颗粒有机物（FPOM）（Hope et al. 1994）。淡水水体的颗粒碳输入通常只占陆地碳输入量的一小部分（约 10%，Schlesinger and Melack 1981），但对于

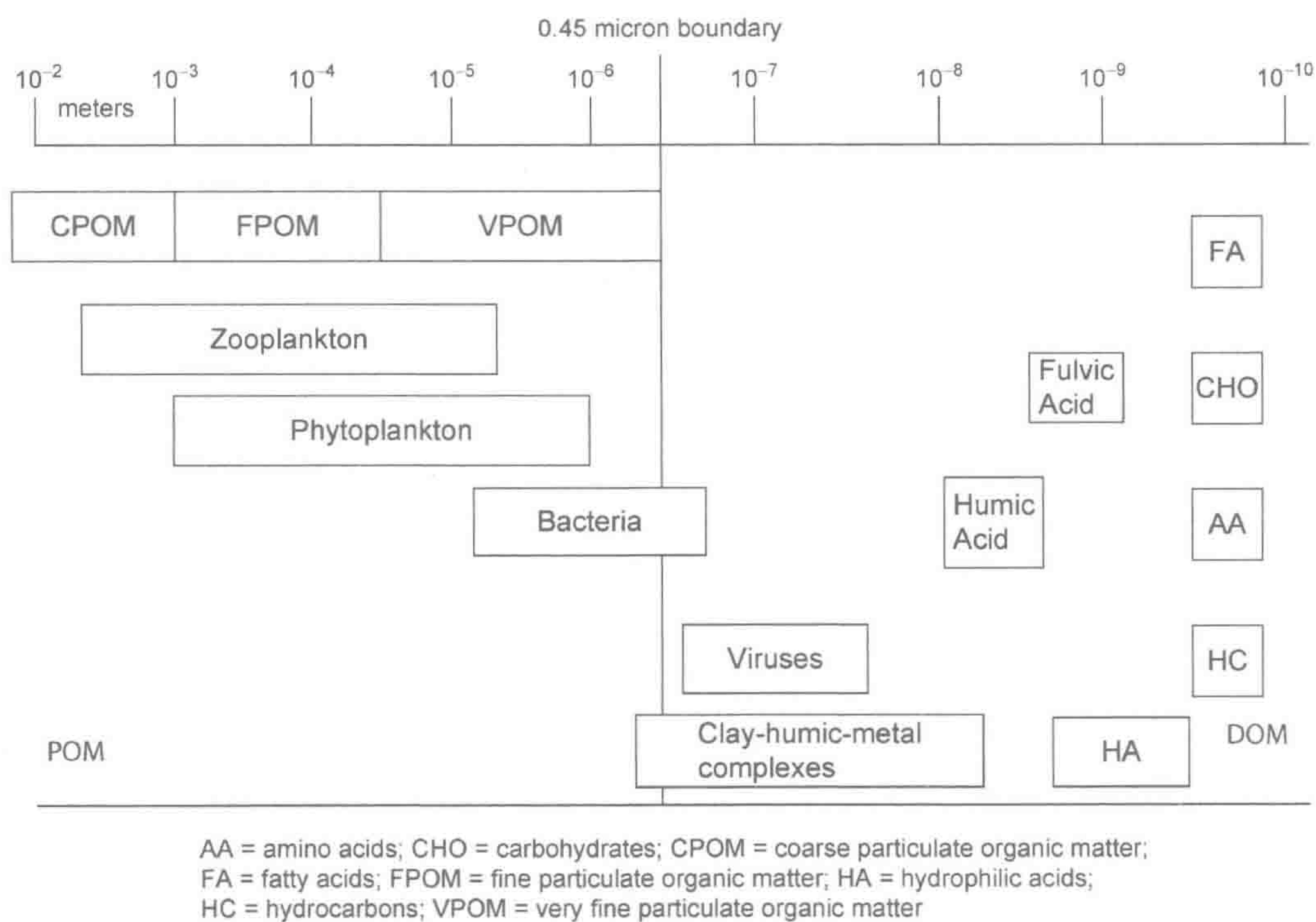


图 8.7　自然水体中颗粒态和水溶态有机物和含碳化合物的粒径范围。水溶态和颗粒态有机碳的区分是根据可操作性调查定义的，通常认为能通过 0.45 μm 滤膜的有机分子为水溶态。

来源：Hope et al.（1994）

图中文字：meters：米；0.45 micron boundary：0.45 μm 界限；Zooplankton：浮游动物；Phytoplankton：浮游植物；Bacteria：细菌；Viruses：病毒；Clay-humic-metal complexs：粘土-腐殖酸-金属混合物；Fulvic Acid：富里酸；Humic Acid：腐殖酸；AA：氨基酸；CHO：碳水化合物；CPOM：粗颗粒有机物；FA：脂肪酸；FPOM：细颗粒有机物；HA：亲水性酸；HC：烃类；VPOM：超细颗粒有机质。

林地小溪来说，代表了其重要的季节性或间隙性的碳输入（Fisher and Likens 1972，Wallace et al. 1997，Meyer and Eggert 1998）。

在较大的水生生态系统中，水溶态有机物（DOM）和 FPOM 是陆源碳输入的主要形态。河流 DOM 由一系列复杂多样的有机分子组成，大部分来自于周边陆地流域（Hope et al. 1994，Findlay and Sinsabaugh 1999，Kujawinski et al. 2004，Seitzinger et al. 2005）。通常河流 DOM 输入量随河水流量（图 8.8，Schlesinger and Melack 1981）和集水区土壤 C∶N 比值（Aitkenhead and McDowell 2000）增加而增加。与 POC 相比，DOM 输出仅占陆地生态系统 C 和有机养分损失的很少部分（Hedin et al. 1995，Neff and Asner 2001），但却是接受水生生态系统重要的能源来源（Wetzel 1992，Cole et al. 2007）。淡水水体 DOM 中的大部分（50%~75%）是来自于陆地土壤和上游湿地的富里酸及胡敏酸（Wetzel 1992，Hope et al. 1994）。虽然 DOM 可被淡水水体生物群落快速同化，但因为其相对稳定性，一般认为陆源 DOC（DOM 的 C）是陆地碳唯一的输出（Brookshire et al. 2005，Kaushal and Lewis 2005，Bernhardt and McDowell 2008，Lutz et al. 2012）。

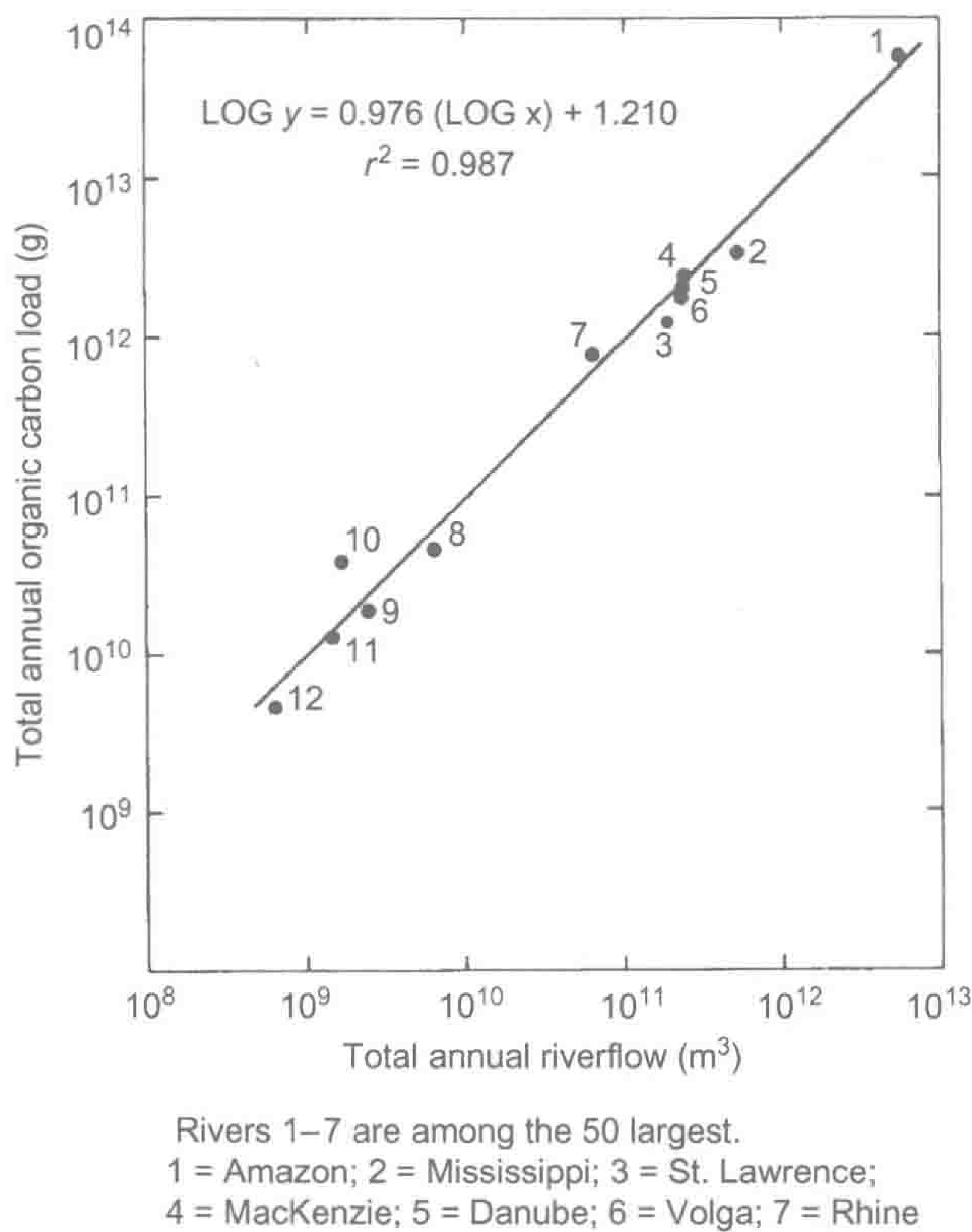


图 8.8 世界主要河流年总有机碳输入量与年径流量（对数）相关关系。

来源：Schlesinger and Melack（1981），圣劳伦斯河更新数据来自 Pocklington and Tan（1987），美国生态学会授权使用。

图中文字：Total annual organic carbon load：年总有机碳输入量；Total riverflow：河流径流总量；Amazon：亚马孙河（南美洲）；Mississippi：密西西比河（美国）；St. Lawrence：圣劳伦斯河（北美洲）；Mackenzie：麦肯齐河（加拿大）；Danube：多瑙河（欧洲）；Volga：伏尔加河（俄罗斯）；Rhine：莱茵河（欧洲）；Rivers 1~7 are among the 50 largest.：1~7 河流在全球 50 大河流排名中。

对这一矛盾现象存在不同的解释。首先，湿地占其流域的比例解释了大部分淡水生态系统间 DOM 的差异（第 7 章）。黑水河流中发黑、发臭、富含有机物的河水含有大量的腐殖酸和单宁酸。然而，湿地有机物降解的主要制约因子是电子受体缺乏和发酵速率低（第 7 章）。因此，DOM 对厌氧沉积物的微生物来说是不可利用的，但对有氧气存在的淡水水体微生物来说是可利用的，因为有氧呼吸作用不需要这些厌氧发酵过程。

其次，淡水生态系统在阳光可利用性上与陆地土壤和湿地沉积物不同。DOM 复杂的有机分子在紫外线辐射下，可被分解成一系列高不稳定性的光化学产物（Wetzel 1992，Moran and Zepp 1997，Bertilsson and Tranvik 2000）。自然 DOM 在阳光下持续照射下，其不稳定性显著增强。例如，Lindell 等（1996）发现在培养试验前让自然阳光照射湖水 DOM，细菌生物量较照射前提高 83%~175%。

多数水生生态系统年陆源 C 输入量超过水生藻类和植物 C 固定量。在这些输入调控（donor-controlled）水生系统中，呼吸作用年排放 C 量、年输出 C 量或年存储 C 量都显著高于 GPP（总初级生产量），这是陆地生态系统中很少见的（Delgiorgio and Peters 1994，Duarte and Agusti 1998，Cole et al. 2007，Battin et al. 2009）。除了为水生异养生物提供有机物外，陆源 DOM 进入表层水体降低了光的穿透深度，极大地影响淡水生态系

统 GPP（Carpenter et al. 1998，Karlsson et al. 2009）。因此，DOM 输入增加促使水生生态系统向异养状态演变。

在未受人类活动直接影响的偏远流域，有机物不仅是水生生态系统重要的能源来源，也是重要的养分输入。水溶态有机氮（DON）是未受污染陆地生态系统氮损失的主要形态（Meybeck 1982，Hedin et al. 1995，Campbell et al. 2000，Perakis and Hedin 2002，Scott et al. 2007）。

8.1.3 水生食物网的特性

以年度计，大多数淡水生态系统为净异养（NEP＜1），可根据 P∶R 比值[①]的异养梯度来划分。一般来说，随着湖泊或河流大小的增加，P∶R 比值会增加（Vannote 1980），这是因为水生生态系统接收太阳能与其表面积相关，也因为随着水体周长∶体积比值下降，陆源碳输入的相对重要性也下降（图 8.9，Finlay 2001，Alin and Johnson 2007，Staehr et al. 2012a）。这一普遍规律也存在例外，因为水生生态系统光衰减的深度效应不一，也因为随着陆源补偿的减少，大型水生生态系统的自生生产量逐渐为养分限制（图 8.9）。

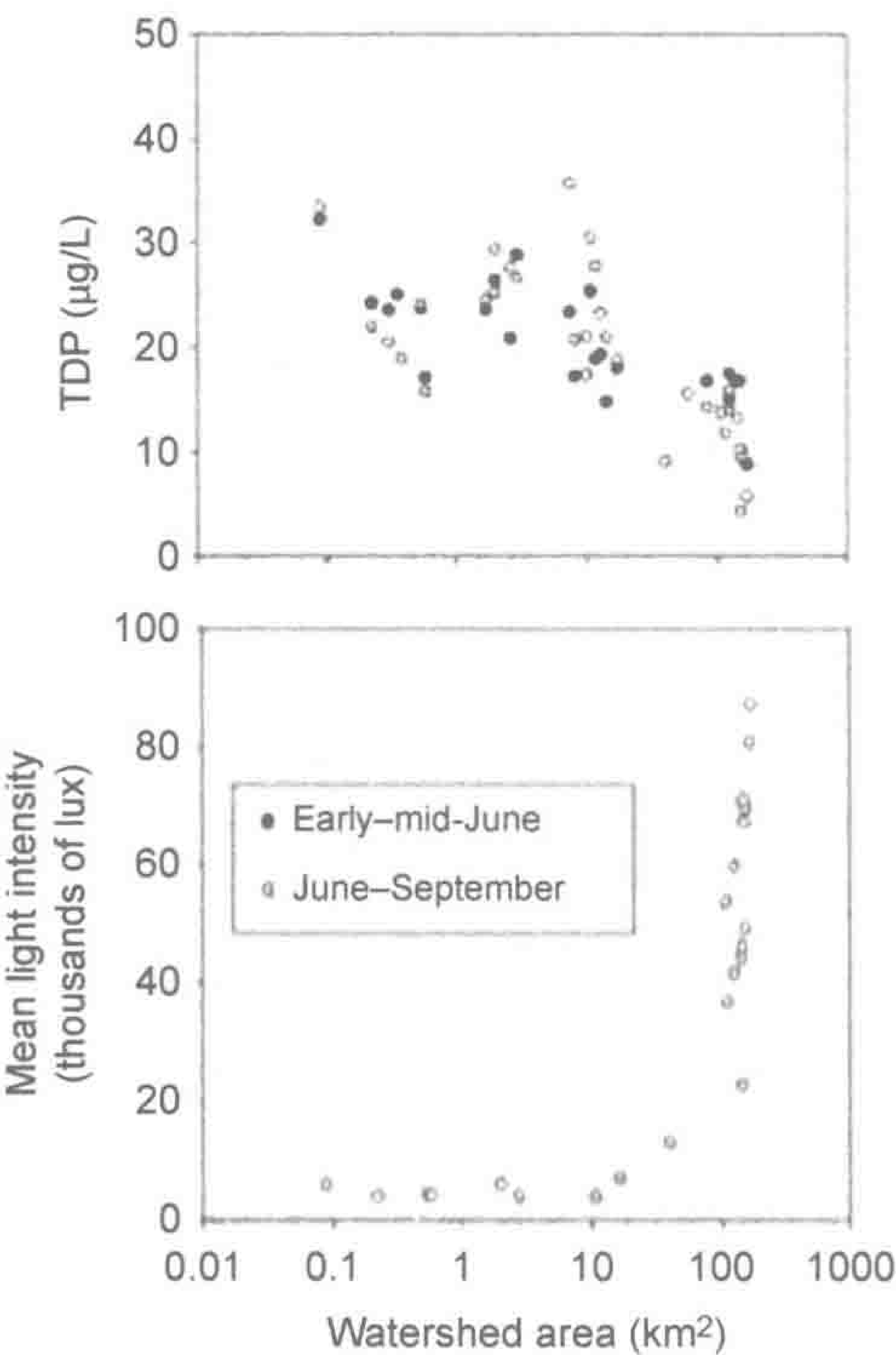


图 8.9 在美国加利福尼亚北部海岸山区的河流调查发现，随着流域（溪流）大小的增加，磷有效性降低但光有效性增加。

来源：Finlay et al.（2011），美国生态学会授权使用。

图中文字：TDP：总水溶态磷；Mean light intensity：平均光照强度；Watershed area：流域面积；Early - mid June：6 月上中旬；June - September：6~9 月。

与陆地食物网自养生物量巨大和摄食群体小不同，绝大多数陆地水体自养生物是藻

① 即 GPP∶R，总初级生产量∶呼吸作用。

类，被其大得多的浮游动物、植食昆虫和鱼等摄食群体消耗。与木本植物不同，藻类结构组织不大，经常整体被食藻生物摄食。正因为如此，加上陆源碳输入主导能源来源，水生生态系统自养生物生物量无法像陆地生态系统自养生物一样，作为生态系统生产力的有效指标。具有低 P：R 比值的河流和湖泊仍能生产大量的昆虫和鱼类（Webster and Meyer 1997）。因此，水生生态系统碳收支关注流入更高营养级生物量的碳量或者包括生态系统次级生产量（secondary production）①的估算。

计算一个生态系统所有异养生物的全部次级生产量的努力往往会耗费难以承担的巨大成本和人力；因此，大多数次级生产量估算仅针对有限的异养生物群落（如细菌、昆虫或鱼生产力）。稳定同位素比（如 $\delta^{13}C$）常用于估算内源藻类（$\delta^{13}C$ 约等于大气 CO_2）相对于陆地植被（$\delta^{13}C$ 较大气 CO_2 贫化）外源碳输入的贡献（Finlay 2001，Cole et al. 2002，McCutchan and Lewis 2002，Pace et al. 2004）。有研究证明，随着水生生态系统 P：R 比值的增加，植食生物体 $\delta^{13}C$ 更接近于大气 CO_2（表示为内生源）。同时也表明，透光性好的河流和湖泊外源 C 输入是水生食物网重要的能量来源（Bade et al. 2007，Pace et al. 2007）。

8.2 湖　　泊

湖泊可简单地定义为被陆地环绕的永久水体。湖泊大小变化从小型的永久池塘到世界最大湖泊，即西伯利亚东南部的贝加尔湖，也是世界上最古老的（2500 万年）和最深的（1700 m）湖。贝加尔湖拥有地球表面淡水量的 20%（约 23 000 km^3，Wetzel 2001）。绝大多数的天然湖泊都位于北温带，即以前的冰川景观区域。人类通过建造人工湖来增加全球湖泊面积。据国际大坝委员会（International Commission on Large Dams，ICOLD）②统计，全球 37 641 个注册大型水库的蓄水总表面积约为 400 000 km^2。如果包括较小的湖泊和池塘，全球蓄水总表面积约为 1 500 000 km^2（St Louis et al. 2000）。Lehner 和 Doll（2004）估算的当前全球湖泊和水库面积为 3 200 000 km^2，占全球陆地总面积的 2.4%。

8.2.1　湖泊水收支和混合作用

湖泊通过降水、地表径流和渗流输入水，而通过蒸发作用、地表径流和地下水输出损失水。湖泊水的滞留时间决定于湖泊容积和流域面积。当集水区面积增加时，河流和地下水向湖泊的输水量相应增加，因此，小于集水区面积的湖泊，水的滞留时间也较短。大河河网中分布的小型湖泊，相较于其总体积，也容纳了相当可观的河流水量。这些“开放系统”在河流河网中成为缓慢周转的库，流经湖泊的元素通量可能远高于湖泊内部自身周转的量。例如，大多数水库一般建在大江大河上，其面积小于流域面积，因此具有较短的平均滞留时间（MRT）。相反，一些末端湖泊［如美国犹他州的大盐湖或西伯利亚的咸海（Aral Sea)］近似于封闭水收支，河流和降水输入被蒸发损失平衡。在这些封闭的系统中，无气态相的元素随时间累积。这就是为什么大多数末端湖泊是咸的。

在足够深的水体中存在物理分层现象，低密度的暖水层漂浮在底部冷水层之上。在

① 生态系统中异养生物活生物量的构成。
② ICOLD，网站地址为 www.icold-cigb.org/。

湖泊中，温暖（低密度）的表层水被称为湖面温水层（epilimnion），漂浮在黑冷（高密度）的均温层（hypolimnion）之上。在这两水层之间水温快速变化的水层，被称为斜温层（metalimnion）（图 8.10）。这一基于密度的表层水团和底层水团分层持久性决定于洪水和风力的混合强度、水下地形[1]和外部气候条件的变化。许多湖泊呈季节性分层（图 8.10），世界浅水湖的分层时间长短决定于暴风雨混合作用。

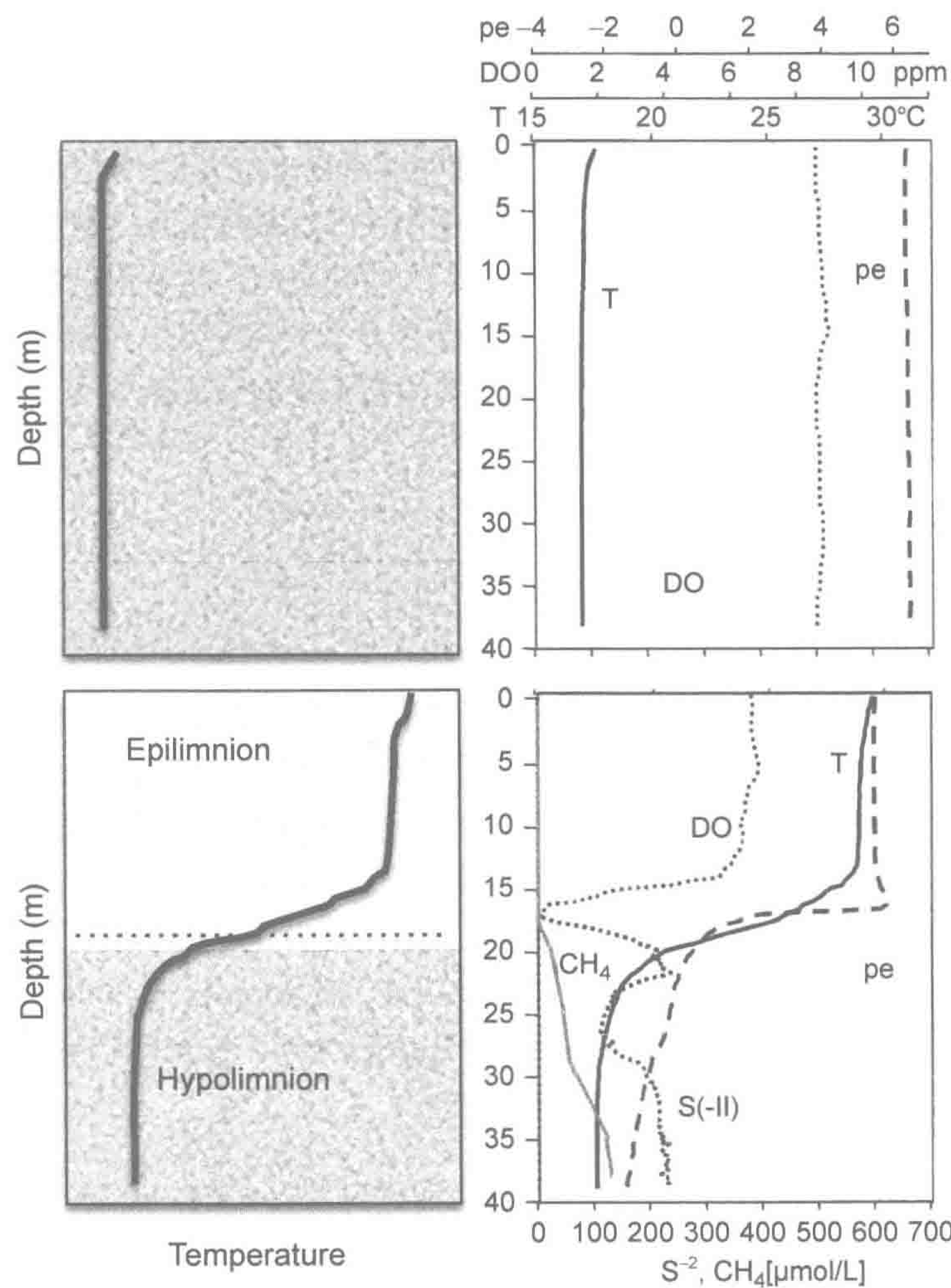


图 8.10 上部两图为假设（左）和实际（右，1 月份数据）冬季湖泊温度剖面。下部两图为假设（左）和实际（右，7 月份数据）夏季分层期的温度剖面。下部左侧假设图中的虚线表示斜温层。右侧上下两图中温度（T）、溶解氧（DO）、氧化还原电位（pe）、总硫化物（S^{2-}）和甲烷（CH_4）的水体剖面测定于 1999 年的非洲-叙利亚大裂谷（Afro-Syrian Rift）山谷的加里利湖（Lake Kinneret）。

来源：Eckert and Conrad（2007），Springer 授权使用。

图中文字：Depth：深度；Temperature：温度；Epilimnion：温水层；Hypolimnion：均温层。

热带深水湖泊有可能是永久分层的。喀麦隆尼奥斯湖（Lake Nyos）是一永久分层的火山口湖，其深层地热渗透输入大量 CO_2。1986 年，深层湖水 CO_2 浓度异常高（每

① 测量水体不同区域的深度，常用于确定淡水生态系统的水下地形。

升均温层湖水含有约 1~5 L CO_2），以至于整个湖爆炸性地释放 CO_2。如果整个湖被碳酸化，均温层和温水层水团快速混合，气团从湖面释放。因为纯 CO_2 密度大于空气，气团顺着古火山山坡流下，1700 人和无数牲畜因窒息死亡（Kling et al. 2005）。

温水层深度决定于大气温度、琥珀表面积（决定了水体吸热能力）和风混合强度（混合表层和深层水体，降低水体密度梯度）。直径小于 5000 m 湖泊的斜温层深度（h）可以由下式预测：

$$h \cong 2.0\left[\tau/\left(g\Delta p\right)\right]^{1/2} L^{1/2} \tag{8.3}$$

式中，τ 是夏末暴风雨的风应力；Δp 是湖泊所在地最大热容量时温水层和均温层水体的密度差；g 是重力常数；L 为湖面面积的平方根（Gorham and Boyce 1989）。表层水的混合深度决定了湖泊生产力。

1. 湖泊营养状况

湖泊常以相对于其容积的养分输入水平来划分营养类别（表 8.2）。营养状况非常有用，可将低生产力的寡营养湖泊与高生产力的富营养化湖泊区分。寡营养湖泊养分水平低，且生产力＜300 mg $C \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$（Likens 1975）。寡营养湖泊往往与相对较新的地质成因有关（如末冰期后），并且深度很深、均温层水温低。这些湖泊具有相对较大的湖表面积/集水区面积之比和较长的水平均滞留时间（Dingman and Johnson 1971）。具有小集水区的大型湖泊，其养分主要来自于降水和陆源有机物的输入，这些陆源有机物养分含量低且 N∶P 比值高。

表 8.2　湖泊营养状况分级

营养类型	平均初级生产力（mg $C \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）	浮游植物生物量（mg $Cell \cdot m^{-3}$）	叶绿素 a（$mg \cdot m^{-3}$）	吸光系数（ηm^{-1}）	总有机碳（$mg \cdot L^{-1}$）	总磷（$\mu g \cdot L^{-1}$）	总氮（$\mu g \cdot L^{-1}$）
极度寡营养	＜50	＜50	0.01~0.05	0.03~0.08		＜1~5	＜1~250
寡营养	50~300	20~100	0.3~3	0.05~1	＜1~3		
寡中营养						5~10	250~600
中营养	250~1000	100~300	2~15	0.1~2.0	＜1~5		
中富营养						10~30	500~1100
富营养	＞1000	＞300	10~500	0.5~4.0	5~30		
超富营养						30~＞5000	500~＞15000
营养不良	＜50~500	＜50~200	0.1~10	1.0~4.0	3~30	＜1~10	＜1~500

来源：修改自 Wetzel（2001）（Table 15.13，p. 389）

富营养化湖泊以集水区无机养分输入为主，由于径流输入较高浓度的磷，富营养化湖泊一般具有较低的 N∶P 比值，大多数富营养化湖泊 TN∶TP 比值小于 10。这些富营养化湖泊通常较浅，水体水温温暖且生产力高。沉积作用使得众多寡营养湖泊最终转变为水浅且富营养化的湖泊，这些概念被用于描述湖泊年龄。然而，大多数情况下营养状况仍然是区分寡营养与富营养化状况最有用的标准（表 8.2）。深色湖泊有时被单独列为营养不良湖泊，这是因为 DOM 增加使光穿透性下降（Thienemann 1921），这类湖泊的藻类生长很可能是受光限制而不是养分限制（Karlsson et al. 2009）。

8.2.2 湖泊碳循环

早期的湖泊碳循环认知是碳质量平衡研究，调查人员尝试对一年内所有碳输入（inputs）和输出（outputs）进行定量（Richey et al. 1978）。一湖泊的有机碳理想收支可表示为

$$\Delta\text{Storage} = [\text{Input}] - [\text{Outputs}] \tag{8.4}$$

$$\Delta S = [P_W + P_B + A_I] - [R_W + R_B + B + H_O] \tag{8.5}$$

式中，ΔS 为湖泊碳储存变化量（ΔStorage）；P_W 为水体光合作用；P_B 为底栖生物光合作用，A_I 为外源有机碳输入；R_W 为水体呼吸作用；R_B 为底栖生物呼吸作用；B 为沉积物永久掩埋；H_O 为径流输出的有机碳水文损失。

研究湖泊有机碳的生产量和去向对认知湖泊整体生物地球化学过程十分有用。在美国密歇根州劳伦斯湖（一个小浅水湖），Rich 和 Wetzel（1978）发现大型挺水植物（macrophytes）每年贡献 51.3%的内生净初级生产力，而浮游植物仅贡献 25.4%（表 8.3）。

表 8.3　美国密歇根州劳伦斯湖和新罕布什尔州镜湖的有机物收支

输入源	密歇根州劳伦斯湖		新罕布什尔州镜湖	
	$g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$	输入	$g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$	输入
净初级生产力（NPP）	191.4	88%	87.5	83%
POC				
浮游植物	43.3	20%	78.5	74%
附生藻类	37.9	18%	2.2	2%
底栖藻类	2	1%	—	—
大型水生植物	87.9	41%	2.8	3%
细菌 CO_2 固定量	—	—	4	4%
大型挺水植物释放的 DOC				
滨海海域	5.5	3%	—	—
远洋海域	14.7	7%	—	—
输入	25.1	12%	17.93	17%
POC	4.1	2%	6.63	6%
DOC	21	10%	11.3	11%
总有效有机碳输入量	216.5		105.43	
输出方式	$g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$	输出	$g\ C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$	输出
呼吸作用	159.7	74%	87.53	83%
底栖	117.5	55%	43.13	41%
水体	42.2	20%	44.4	42%
碳储存	16.8	8%	7.6	7%
沉降作用	16.8	8%	7.6	7%
输出	38.6	18%	10.2	10%
POC	2.8	1%	1.05	1%
DOC	35.8	17%	9.15	9%
总碳输出量	215.1		105.33	

来源：Rich and Wetzel（1987）；Jordan and Likens（1975）。

相反，在美国新罕布什尔州镜湖（Lake Mirror，一个深水寡营养湖泊），Jordan 和 Likens（1975）发现浮游植物贡献了约 90%的年 NPP。生长有丰富大型挺水植物的劳伦斯湖 NPP 超过生态系统总呼吸作用（R），而镜湖的 NPP 和 R 是相等的。具有高生产力的浅水湖泊要比镜湖具有更大的沉积物碳掩埋量和输出更多的 DOC（DOM 含有的碳）。

1. 湖泊初级生产量

当气温很冷或地表风保持水体得以充分混合时（图 8.3），浮游植物作为贡献了大型湖泊绝大多数净生产量的漂浮藻类，常常逃离透光良好的水域（或透光层）。在深水层，透光率限制了藻类生产力。太阳光在透过水体时被快速衰减；在光照无法满足光合作用超过呼吸作用的水体深度，被称为补偿深度（compensation depth）。在湖泊水体分层期间，浮游植物被限制在温水层。当斜温层在补偿层之上时，浮游植物获得足够的阳光，满足它们光合作用所需，其生产力可能受光照以外的其他因子限制。

在湖水分层期，养分通常是湖泊生产力的限制因素。养分在表层水体被生物量同化后，随其凋亡细胞或排泄物下沉离开温水层，因此，在长期水体分层湖泊，表层水体养分含量被不断地移除。这些下沉有机物在均温层被异养生物降解，使得底层水体富含无机养分，但其氧气被消耗，降低了氧化还原电位（图 8.10）。养分一般累积在均温层，这是因为在黑暗低温底层水体的异养生物最终受湖泊表层水体固碳作用的碳供应限制。周期性的水体混合作用将均温层养分带回到表层与阳光反应，促进浮游植物生长。众多温带湖泊春季水华发生在其水体季节性分层期，这是因为此时养分已在整个湖泊水体混合均匀，并且温度分层作用将浮游藻类限制在光照良好的透光层。

2. 初级生产力的测定

浅水湖泊或在深水湖泊边缘的有根和浮游水生植物贡献了湖泊生产力（表 8.3），但其重要性随湖泊大小和水深增加而减少。在深水湖中，主要初级生产者是浮游植物。估算湖泊净初级生产量（NPP）的传统瓶检法忽视了底栖生产力。目前两种瓶检法仍广泛应用于测定湖泊 NPP 或评估藻类的养分限制（Wetzel and Likens 2000）。第一种方法将湖水放进透明或不透明的密封玻璃瓶中。通常在湖里原位培养，研究者测定两种瓶子内 O_2 浓度的时间变化。在透明瓶中，光合作用、光呼吸作用和异养呼吸作用同时发生。培养期间透明瓶 O_2 浓度增量表征了 NPP，即光合作用超过浮游生物呼吸作用。在相同时间内，不透明瓶内 O_2 浓度消耗量表征了自养和异养呼吸作用。将不透明瓶的 O_2 消耗量与透明瓶的 O_2 增量相加，研究者可估算总初级生产量。

$$\mathrm{NPP} = ([\mathrm{O_2}]_{t2} - [\mathrm{O_2}]_{t1})_{\mathrm{LIGHT}} \tag{8.6}$$

$$\mathrm{GPP} = ([\mathrm{O_2}]_{t2} - [\mathrm{O_2}]_{t1})_{\mathrm{LIGHT}} - ([\mathrm{O_2}]_{t2} - [\mathrm{O_2}]_{t1})_{\mathrm{DARK}} \tag{8.7}$$

虽然被广泛使用且经济，瓶检法遭受了一系列人为实验影响的批评（Peterson 1980）。大多数氧浓度检测方法灵敏度较低，因此，需要培养足够长的时间来保证 O_2 浓度变化得以检测。将小体积的湖水置于瓶中长期密闭培养，可能加剧养分或 CO_2 对藻类生长的抑制作用，而这一抑制作用不可能在一个大型湖泊均匀混合的表层湖水中发生。此外，这一方法简单化地假设不透明瓶与透明瓶的 O_2 消耗量是相同的。

改进的瓶检法将 ^{14}C 标记的溶解态无机碳（DIC）加入到透明瓶中，经短期培养后测定生物量同化的 ^{14}C 量（Wetzel and Likens 2000）。由于 ^{14}C 可被精确测定，培

养时间极大缩短，有效避免了前面提到的人为实验影响。大多数表层水 pH 为 4.3~8.3，因此，通常添加放射性同位素重碳酸盐，常用的是 $NaH^{14}CO_3$，供浮游生物所吸收利用。经过短暂的培养，将样品过滤，滤膜上固态物累积的 ^{14}C 量可用闪烁计数器测定。

^{14}C 瓶检法的主要缺点是藻类细胞固定的 DIC 可通过分泌物或被浮游动物捕食引起的细胞裂解内容物释放，以 DOC 形态进入到水中，无法为滤膜捕获，因此未被计入碳固定量。滤膜也可能无法有效地捕获非常微小的浮游植物，这些浮游植物是一些表层水体重要的生产力组成。比较两种方法，传统测氧法通常比 ^{14}C 法高估净初级生产量。^{14}C 法不能估算呼吸作用，因此，也就不可能进行总初级生产力的估算。这两种瓶检法都用于湖泊即时净初级生产量的评估，但若要进行年生产量估算或不同湖泊间生产力比较，有必要在一年之内进行多次重复测定。

随着野外溶解氧传感器的发展，湖泊学家们逐渐利用溶解氧浓度的昼夜变化来计算生态系统尺度的净生态系统生产量（NEP，Staehr et al. 2010a，2012b）。从概念上来说，这一方法与陆地生态系统应用涡度通量塔测定 NEP（第 5 章）一样。若要估算湖泊 NEP，将溶解氧传感器装在浮标上，通常置于湖中心。两次测定之间的溶解氧浓度差（通常间隔 5~30 min）用于计算即时氧产量（光合作用）或消耗量（呼吸作用）（图 8.11）。在每个时间间隔，溶解氧浓度需经水面-大气的氧物理交换变化校正：

$$NEP_{\Delta t} = \Delta O_2 - D / Z_{mix} \tag{8.8}$$

式中，ΔO_2（mmol O_2·m^{-3}·时间间隔 $^{-1}$）为溶解氧浓度变化；D 是测定时间间隔内水面与大气的氧物理交换量；Z_{mix} 是测定时间间隔内湖水的混合深度。

大气交换量（D）为

$$D = k \times (O_{2obs} - O_{2sat}) \tag{8.9}$$

式中，O_{2obs} 为实际溶解氧浓度；O_{2sat} 为环境温度下与大气平衡时的溶解氧浓度；k 为每个时间间隔下的氧交换系数。气体交换系数（k）可通过测定示踪气体的交换（如六氟化硫或丙烷，Cole and Caraco 1998）来直接估算，应用示踪气体和氧之间的 Schmidt 常数①来预测气-水界面的 O_2 扩散（Jahne et al. 1987）。白天氧产生总量可用于估算 NEP。应用该方法，晚间氧消耗量（从日落后 1 h 到日出前 1 h）被用于估算生态系统呼吸作用（ER）：

$$ER = 平均夜晚时长\ R \times 24\ h \tag{8.10}$$

将 ER 估值与白天氧生产量相加可获得一天的 GPP。这种方法简单化地假设白天与夜间的呼吸速率相同，因此可保守估算 GPP（Staehr et al. 2010a）。通过测定大气和水体溶解 O_2 的同位素组成，以及大气-水体的 O_2 交换速率，可更精确地估算白天呼吸速率（Quay et al. 1995），进而估算 NPP 和 NEP。基于溶解氧传感器的湖泊 NPP 估算，其最大限制在于湖泊容积难以确定，即是多大体积的水体贡献了日夜溶解氧信号，也限制了相应的空间尺度外推。将代谢数据外推到相应的湖泊体积与将涡流通量数据外推到相应的陆地植被面积的难度是相似的（第 5 章）。

---

① 每种气体可由其 Schmidt 值表征（即瞬时扩散速率与质量扩散速率的比值）。测定的惰性示踪气体交换系数可利用两种气体的 Schmidt 值之比转换为氧交换系数。

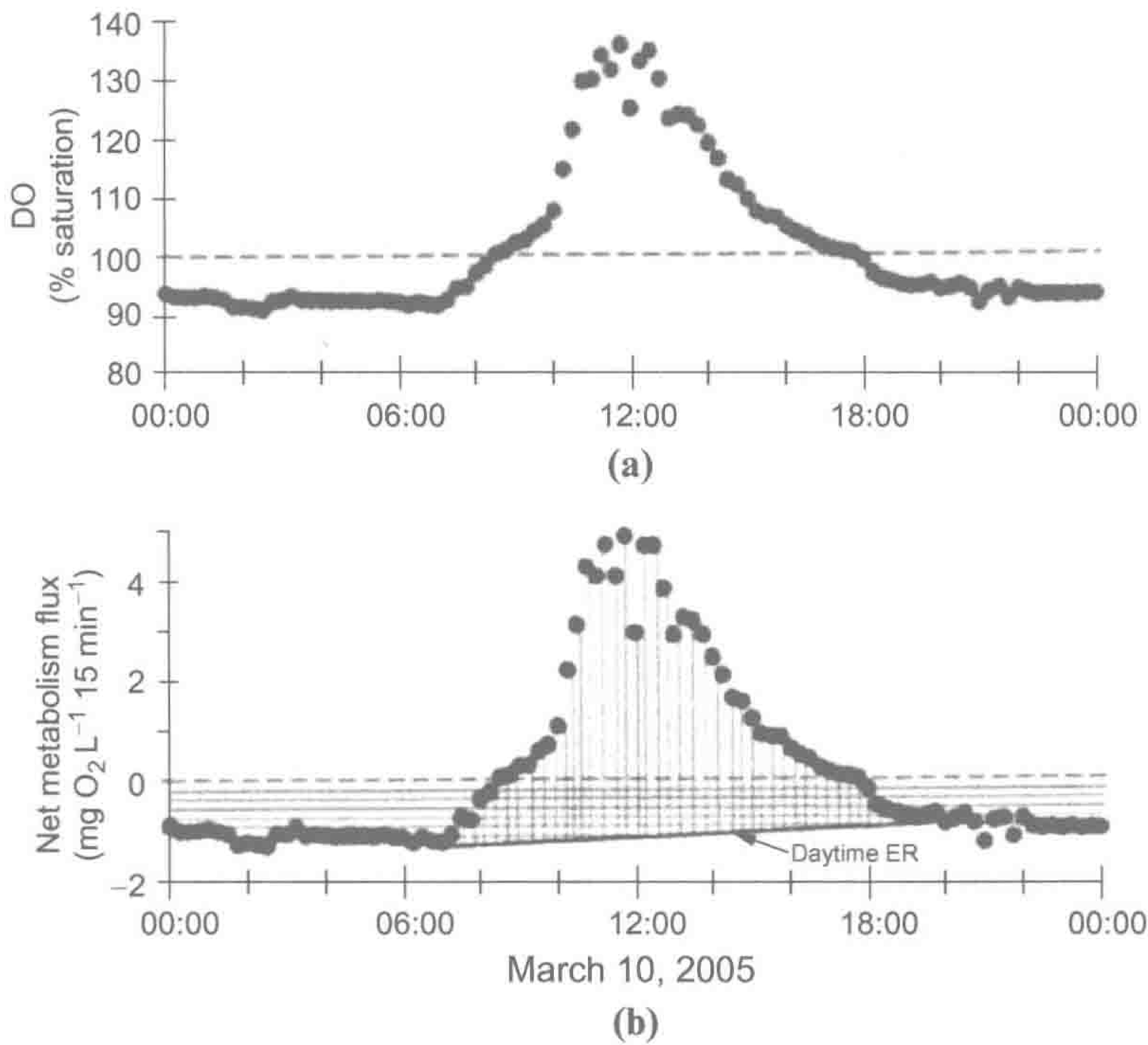


图 8.11 根据美国田纳西州 Walker 支流昼夜溶解氧浓度估算的 GPP 和 ER。(a) 为溶解氧 (DO) 饱和度的昼夜变化曲线;(b) 为净代谢通量,图中垂直线面积为总初级生产量 (GPP) 和平行线面积为生态系统呼吸作用 (ER)。a 图中虚线表示 100%饱和度,b 图中虚线表示零净代谢通量。b 图中实线表示日间 ER 的内插值。数据测定于 2005 年 3 月。

来源:Roberts et al. (2007),Springer 授权使用。

图中文字:Saturation:饱和度;Net metabolism flux:净代谢通量;March:3 月。

3. 湖泊 NPP 的养分限制

如同陆地系统一样,生长季节的长短是湖泊 NPP 的重要限制因素。北极湖泊的生产力高峰可与温带和热带湖泊相当,但北极湖泊的浮游植物生长季节十分短暂。综合贫营养湖泊年 NPP 估值,Wetzel (2001)、Alin 和 Johnson (2007) 发现最低年 NPP 发生在北极、南极和高山湖泊,而最高年 NPP 发生在热带湖泊 (图 8.12)。湖泊大小也是决定生产力的一个重要因素,湖泊面积与受风面积和水混合深度呈正相关,与单位体积水体养分和 DOC 输入量呈负相关 (Brylinski and Mann 1973,Duarte and Kalff 1989,Fee et al. 1994)。一个湖泊的集水比 (即集水面积与湖泊面积的比值) 与养分、DOC 和 CO_2 外源输入量呈正相关 (Gergel et al. 1999),也与湖泊初级生产力呈正相关 (Alin and Johnson 2007)。简而言之,湖泊周长:体积比值越大,陆地植被和土壤对湖泊生物地球化学的影响越大,从陆地景观输入的养分越多。一个具有较长湖水滞留时间和小周长:体积比的大型湖泊,其新增生产力更依靠湖泊内部的矿化作用养分供应。

氮和磷输入量较高的湖泊 (来自城市或农业污染) 要比低养分输入的湖泊支持更高的浮游植物 NPP (Wetzel 2001)。20 世纪 70 年代,一系列有影响的研究中,研究者们一致发现湖泊 NPP 或温带湖泊藻类生物量的变化与湖泊磷浓度或磷年输入量密切相关 (Schindler 1974,Vollenweider 1976,Smith 1983,Correll 1998,图 8.13)。温水层

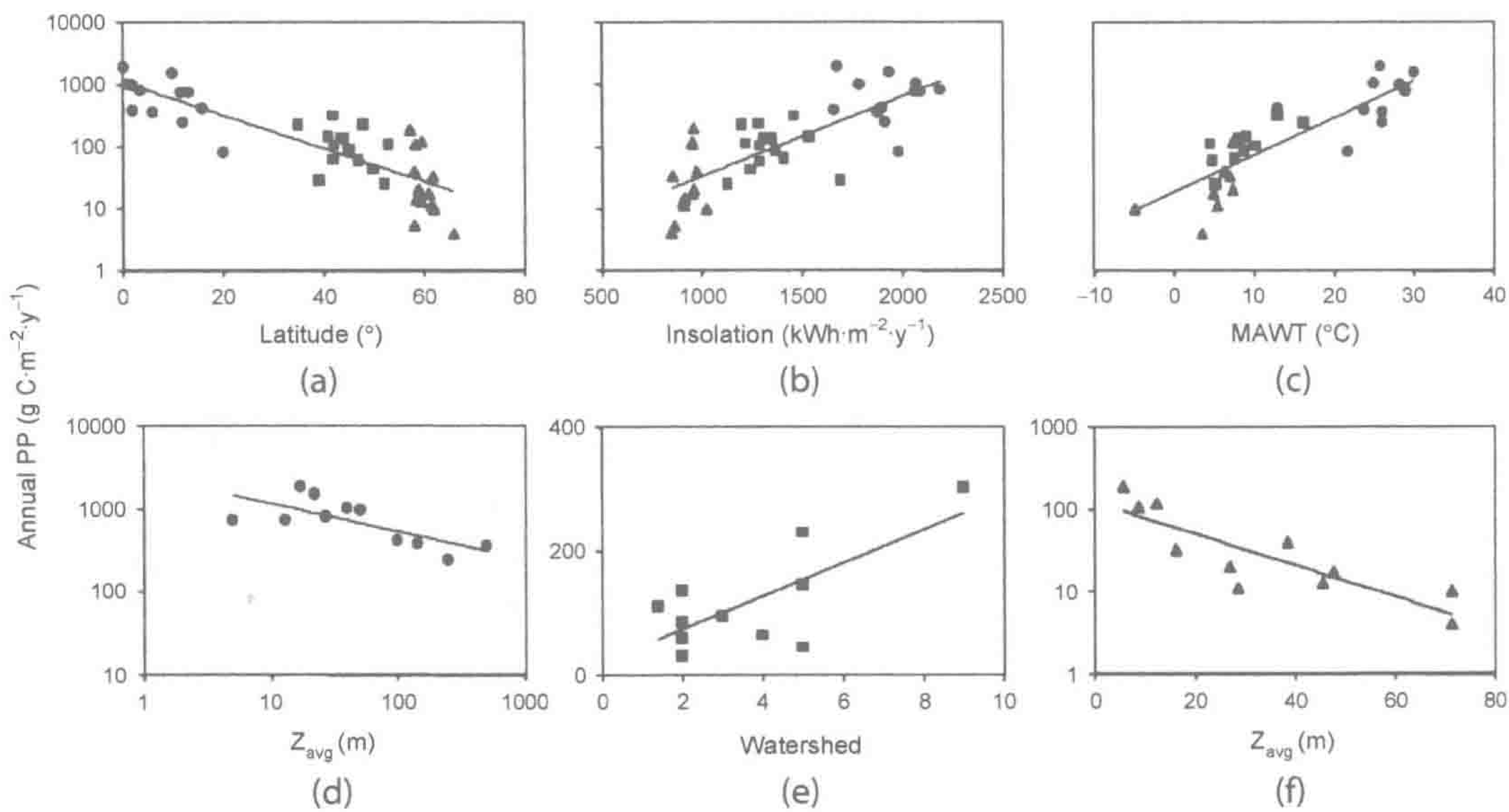


图 8.12 全球尺度的初级生产量和环境变量的相互关系：（a）纬度；（b）太阳辐射入射量；（c）年平均水温；（d）深度；（e）流域：湖泊面积比；（f）平均湖深。

来源：Alin and Johnson（2007），美国地球物理联合会的授权使用。

图中文字：Annual PP：年初级生产量；Latitude：纬度；Insolation：照度；MAWT：年平均水温；Zavg：平均湖深；Watershed：流域。

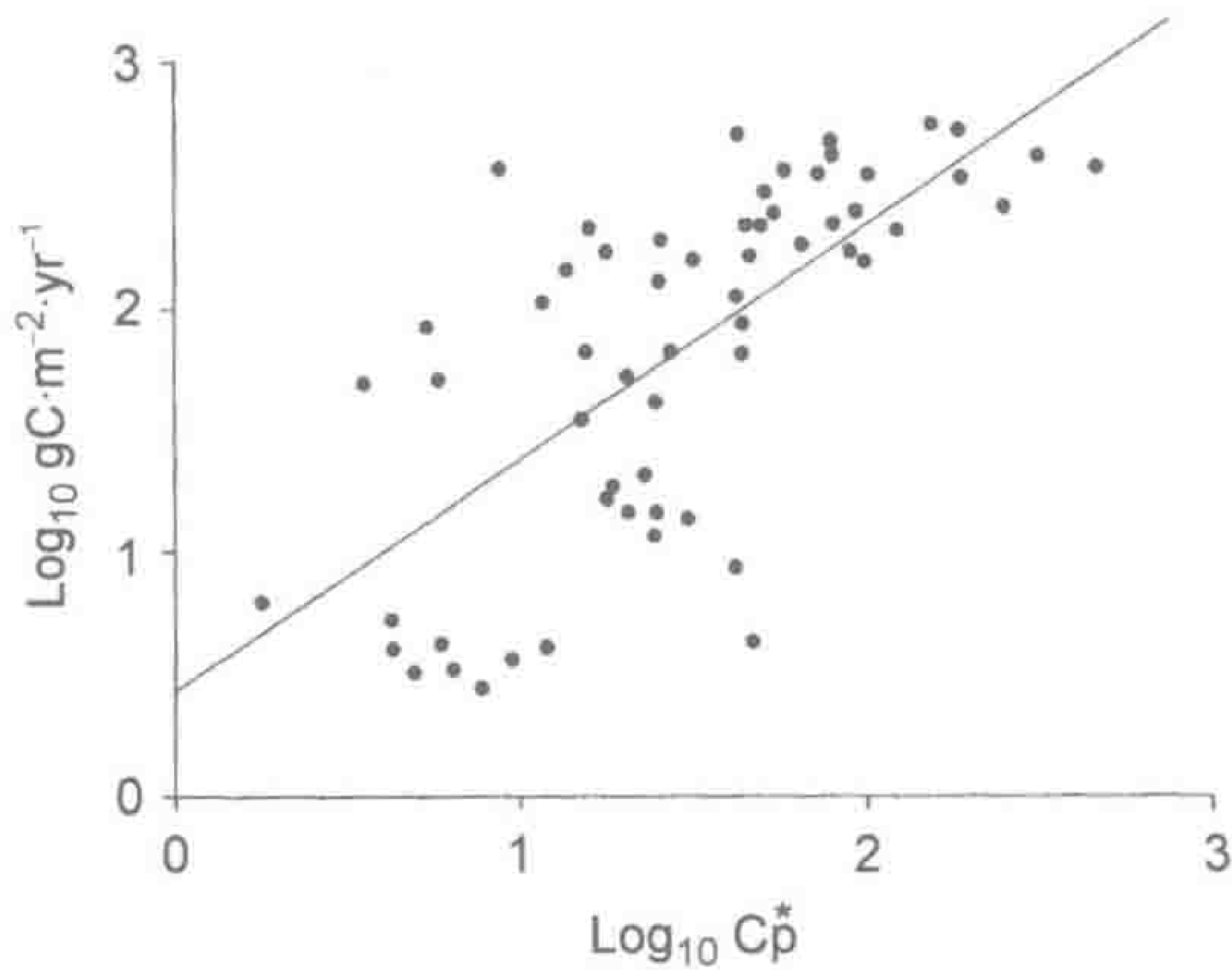


图 8.13 全球湖泊净初级生产量与磷浓度关系，可为线性方程：log[P] = 0.83 log NPP + 0.56（r = 0.69）拟合。在线性方程拟合时，Schindle 排除了输入 N∶P 比值<5.1 的湖泊。

来源：经 Schindle（1978）许可修改。

译者注：Log_{10} g C·m^{-2}·yr^{-1} 为 log NPP，即净初级生产量对数值；Log_{10} C*p 为 log[P]，即磷浓度对数值。

磷浓度与水体总叶绿素含量直接相关，而总叶绿素含量直接与湖泊净初级生产力相关（Schindler 1978）。

1974 年，David Schindler 发表了其在加拿大实验湖泊区一施肥小沙漏型湖泊的全湖试验结果（Schindler 1974）。226 号湖盆地被塑料膜分隔成两个试验区。两个区域都施用蔗糖和氮，但只有其中一个施用磷酸盐。施用 C、N、P 的湖区暴发了大规模水华，而仅施用 C 和 N 的湖区仍保持清澈和低水平藻类生物量（Schindler 1974）。该试验的航拍照片（图 1.5）无疑是有史以来最具影响力的环境科学照片之一。该试验的验证和其他湖泊生态系

统研究成果促使管理机构禁止含磷洗涤剂，大幅度地减少了生活污水 P 进入地表水。

尽管地表水磷有效性有限，我们可以预测如同陆地植被一样，反硝化作用等过程可限制湖泊氮供应量。在过去 20 年系列研究中，湖泊浮游植物的氮限制或氮磷共限制现象被频繁报道（Goldman 1988，Morris and Lewis 1988，Downing and McCauley 1992，Elser et al. 2009）。部分研究者认为，在 20 世纪 70 年代大多数研究湖泊生产力呈磷限制型，可能是由于美国北部和加拿大研究区几十年来的过量大气氮沉降（第 6 章），使湖泊养分输入的 N∶P 比值随时间增加（Elser et al. 2009）。其他研究者认为，进入湖泊的污水和化肥输入一般富含磷，因而降低其 N∶P 比值，提高了湖泊 P 的内部存储，从而增加了湖泊 N 限制的可能（Downing and McCauley 1992）。

湖泊浮游植物生产力受 N、N+P 或 P 限制，但有理由相信磷输入量的增加在人为富营养化过程中起着一个不对称的作用（Schindler 1977，Schindler et al. 2008）。当浮游植物生长在氮供应有限的水体中，固氮藻（主要是光合细菌，译者注——光合细菌又称为蓝细菌、蓝藻）通常会增加，通过固氮增加氮供应，提高 N∶P 比值（图 6.4）。Howarth 等（1988）通过文献归纳分析发现，只有当湖泊 N∶P 比值小于 16 时，浮游植物固氮作用显著增加。Smith（1990）进一步的分析指出，总 P 输入量是预测全球湖泊固氮量最好的指标，而不是 N∶P 比值。当 P 以低 N∶P 比值污染物的形式输入时，藻类群落以蓝绿藻为优势种，初级生产力提高，来自固氮作用的氮维持浮游植物生长和光合作用的磷限制现象（Smith 1982）。

Håkanson 等（2007）认为，当湖水 N∶P 比值低于 15 时，N: P 比值是蓝细菌生物量很好的预测指标；但当湖水 N∶P 比值大于 15 时，蓝细菌生物量可被总磷浓度或磷输入量单独预测（图 8.14）。在磷输入量较高时，固氮作用可提供高达 82%的浮游植物群落所需氮量（Howarth et al.1988）。因此，湖泊浮游植物具有提高氮供应的机制，但没有相同的生物地球化学过程来增加磷短缺湖泊的磷供应（Schindler 1977）。

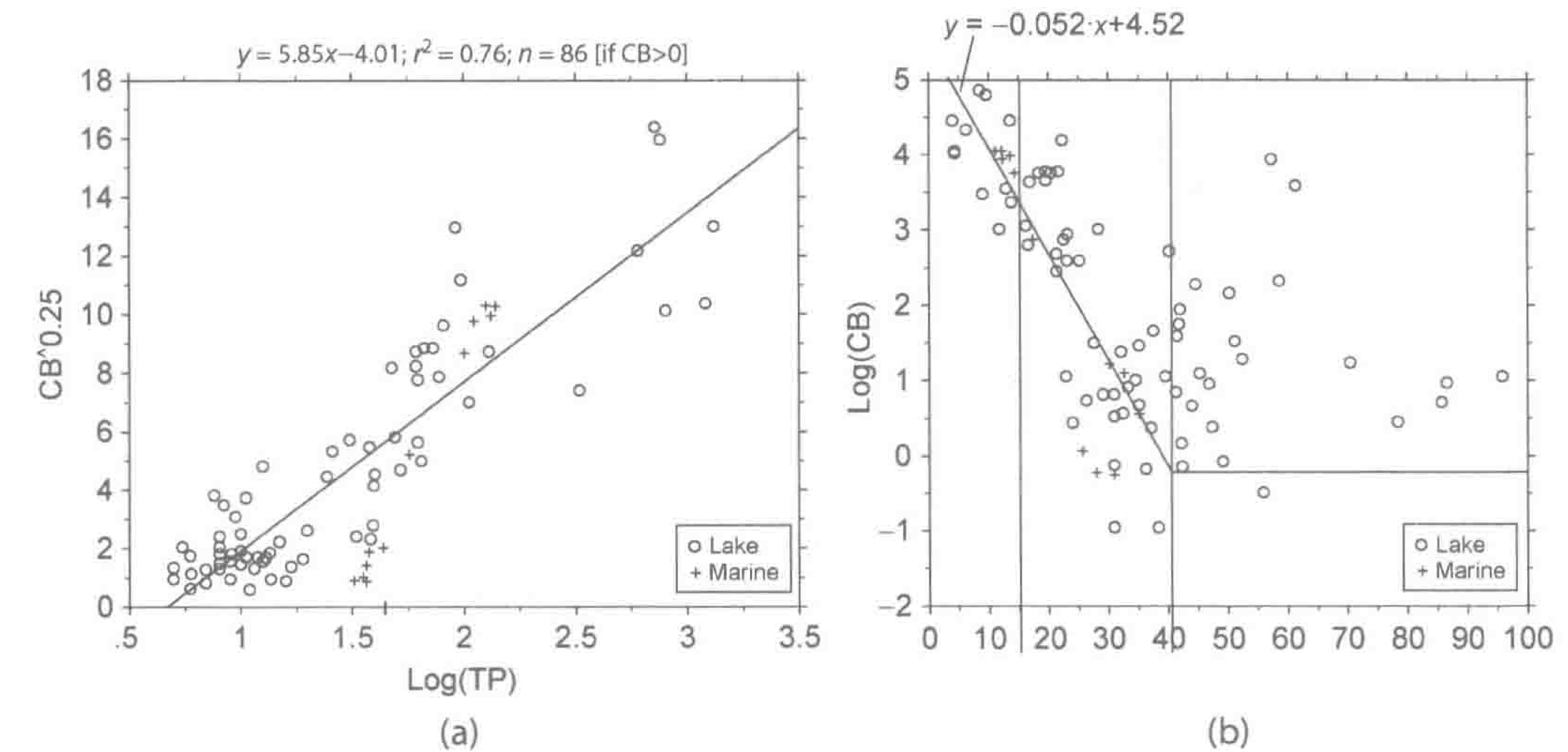


图 8.14　（a）86 个湖泊和滨海河口光合细菌生物量（CB＞0 时）和总磷浓度关系；（b）logCB 和 TN: TP 摩尔比关系。给出的回归方程是来自于 TN∶TP 比值＜15 的湖泊。

来源：Håkanson et al.（2007）

图中文字：Lake：湖泊；Marine：海洋（译者注：这里指滨海河口）；CB：光合细菌生物量。

当一个湖泊的磷输入停止时，蓝绿藻优势度一般会下降，藻类生产力亦降低（Edmondson and Lehman 1981，Schindler et al. 2008）。通过降低磷输入恢复富营养化湖泊的一个具有影响力的案例是美国华盛顿湖（Edmondson and Lehman 1981）。直到 1967 年，美国西雅图市停止将污水直接排放进入华盛顿湖，而是将污水排放到海洋。这一改变降低了该湖有毒藻类水华，为湖泊生产力 P 限制提供了有力的证据。富营养化水体恢复所需时间取决于湖泊沉积物中历史沉积 P 的矿化和释放速率（Genkai-Kato and Carpenter 2005，Mehner et al. 2008）。历史 N 输入不是问题，因为大量的 N 可通过反硝化作用从湖泊沉积物中移去（McCrackin and Elser 2012）。由于湖泊 N、P 污染持久性差异，Schindler 等（2008）认为减少 N 输入恢复人为富营养化没有减少 P 输入更高效。相反，预防未污染湖泊富营养化，则需要同时减少 N 和 P 的输入（Conley et al. 2009b，Lewis et al. 2011）。

4. 微量养分限制

湖泊浮游植物 NPP 因氮、磷输入增加而增长的响应程度可能受微量养分的限制。在贫营养湖泊中添加 P 时，具有硅酸盐细胞壁的单细胞硅藻的生长降低水体硅浓度，最后硅藻被非硅绿藻或光合细菌取代（Schelske and Stoermer 1971，Tilman et al. 1986）。同样，磷输入增加可引起清水寡营养湖泊的 Fe 限制（Sterner et al. 2004）。所有浮游植物光合作用都需要 Fe（参见第 2 章），因此，Fe 缺乏可降低整个生态系统的 NPP。由于光合细菌的需 Fe 量一般高于真核藻类（Morton and Lee 1974，Brand 1991），同时固氮作用需要吸收大量的 Fe（Murphy et al. 1976，Glass et al. 2009），增强的 Fe 竞争作用导致光合细菌生物量或固氮量下降（Molot et al. 2010）。微量养分输入量或养分：微量养分比值的变化会引起藻类群落结构的微妙变化。Titman（1976）发现 Si∶P 比值的微小改变引发硅藻优势种（星杆藻和小环藻）间的竞争。其他研究表明，微量养分的输入能抑制固氮速率，比如 Fe（Vrede and Tranvik 2006）或 Cu（Horne and Goldman 1974）。

5. NPP 光照限制

大部分湖泊养分限制研究是在水溶态有机碳（DOC）含量不高的清水湖泊中进行的。在富含 DOC 的湖泊中，光照是湖泊生产力的主要限制因素。瑞典北部一系列湖泊的 DOC 浓度约为 10~100 mg $C \cdot L^{-1}$，Ask 等（2012）发现，DOC 与 GPP 呈负相关，而与生态系统呼吸作用（ER）呈正相关（图 8.15）。同样，Karlsson 等（2009）发现在 12 个养分缺乏、DOC 丰富的瑞典湖泊中，磷浓度与初级生产力和鱼类等次级生产力呈负相关。在这些湖泊中，有效光照更好地预测次级生产力（图 8.15）。在贫营养湖泊中（表 8.3），养分输入并不促进水华发生，但可能促进 DOM 降解速率和 CO_2 释放（Pace et al. 2007）。

6. NPP 的植食生物调控

湖泊浮游植物生产的大部分藻类生物量被浮游动物摄食，食物网变化影响整个生态系统 NPP。高生产力湖泊一般单位水体体积的鱼类生物量较高（Melack 1976，Karlsson et al. 2009）。湖泊营养级联动不只是单方向的：养分和光照有效性可增加高营养级的生产力（“自下而上”调控），顶级捕食者群落大小也影响植食生物的摄食强度并改变 NPP（“自上而下”控制，Carpenter et al. 1985）。例如，在一系列整体湖泊试验中，Carpenter 等（2001）发现人为投放了狗鱼的湖泊，与邻近的无食鱼鱼类湖泊相比，其 NPP 减少了 3 倍。食鱼鱼类通过捕食食浮游动物鱼类，使植食性浮游动物失去捕猎者，得以大量

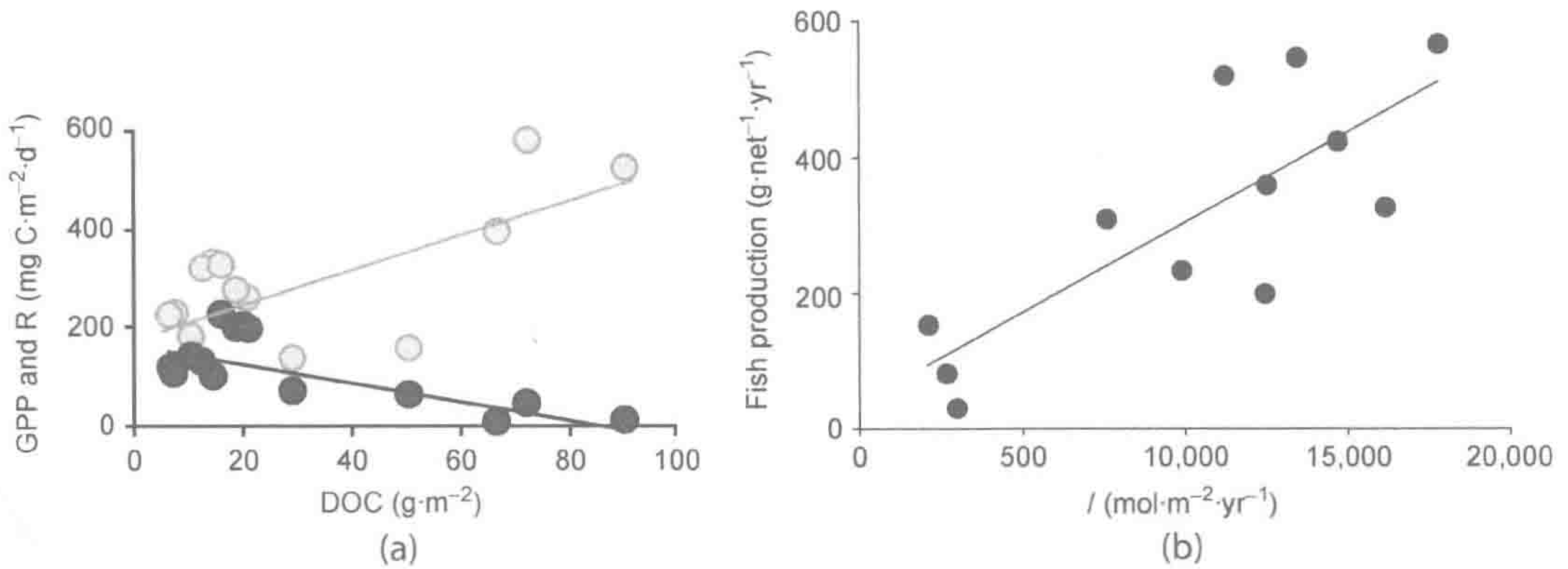


图 8.15 瑞典湖泊的初级和次级生产力的光照限制。(a) 瑞典北部 15 个湖泊总初级生产量（GPP，深灰色圆点）和呼吸作用（R，浅灰色圆点）；(b) 瑞典北部 12 个湖泊鱼类生产量与年光气候［I，为无冰期整个湖泊水体的平均光合有效辐射（PAR）］的线性关系（r=0.63，P=0.002）。

来源：(a) Ask et al.（2012），美国地球物理联合会授权使用；(b) Karlsson et al. 2009，Nature 出版集团授权使用。

图中文字：Fish production：鱼类生产量。

地消耗浮游植物，显著减少浮游植物生物量。这种效应被定义为"营养级联动效应"。

通过对 54 个湖泊和池塘的人为投放顶端捕食者试验的综合分析，Brett 和 Goldman（1996）发现几乎所有人为投放食鱼鱼类的试验均减少了食浮游动物鱼类生物量，增加了浮游植物生物量。然而，并不是所有人为投放顶级捕食者试验湖泊都会引起 NPP 变化（Elser et al.1998，Mafkay and Elser 1998），食物链交互作用较少影响藻类生长严重受养分限制的超寡营养湖泊和藻类生长量大但以不适口藻类为主的富营养湖泊的生态系统生产力（Kitchell and Carpenter 1993）。

7. 湖泊有机碳的归趋

集水区输入的有机碳或湖泊自养生物固定有机碳可经水生生物吸收同化进入生物量、被呼吸作用消耗、被湖泊沉积物扣留或向下游输送（Cole and Caraco 2001）。由于湖底沉积物通常处于厌氧状态，有机物下沉到湖床后降解缓慢（第 7 章），沉积碳通常累积于湖泊。Einsele 等（2001）通过文献归纳分析，估算全新世全球湖泊沉积物碳储量约为 820 × 10^{15} g C，其中小型湖泊（<500 km^2）占总 C 储量的 70%。在整个地质年代，湖盆充满了沉积物和有机物。由于河流输入大量沉积物和有机物，人工水库也很快充满沉积物和有机物（Downing et al. 2006）。

Cole 等（2007）汇总了文献已报道的全球湖泊碳储量估值，其变化范围为 0.03 × 10^{15}~0.07 × 10^{15} g C·yr^{-1}（中值为 0.05 × 10^{15} g C·yr^{-1}，Mulholland and Elwood 1982，Meybeck 1993，Dean and Gorham 1998，Stallard 1998，Einsele et al. 2001，表 8.4）。这一全球碳储量估值远小于陆地植被和土壤的年碳储量（约为 1.3 × 10^{15} g C·yr^{-1}）或海洋年碳储量（1.9 × 10^{15} g C·yr^{-1}，Sundquist 1993），但大致相当于海洋沉积物的年有机 C 储量（约为 0.12 × 10^{15} g C·yr^{-1}，Sarmiento and Sundquist 1992），然而湖泊总面积只有海洋面积的 2%。如果将湖泊碳储量进行面积校正的话，其长期碳埋藏速率为 4.5~14 g C·m^2·yr^{-1}（Dean and Gorham 1998，Stallard 1998），大于大多数陆地土壤的长期土壤 C 累积速率（Schlesinger 1990，图 5.5）。

表 8.4　湖泊和水库碳埋藏速率

环境	有机碳埋藏速率平均值或中值（$g \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$）	变化范围
富营养化水库	2 122	148~17 392
水库（亚洲）	980	20~ 3 300
水库（中欧）	465	14~1 700
水库（美国）	350	52~2 000
水库（非洲）	260	
小型中-富营养化湖泊	94	11~198
小型寡营养湖泊	27	3~128
大型中-富营养化湖泊	18	10~30
大型寡营养湖泊	6	2~9

来源：Downing et al.（2008），Mulholland and Elwood（1982）

湖泊沉积物碳埋藏量预计随富营养化而增加，这可能是沉积物氧气被持续严重地耗竭和湖泊较高的原生生产量共同所致（Hutchinson 1938，Downing et al. 2008）。Huchinson（1938）通过对一些湖泊的调查后认为，在季节性分层期均温层氧气消耗速率与上覆水层生产力相关。高生产力水层贡献大量的有机碳供均温层呼吸作用，导致季节性的氧气隔离。

单位面积均温层缺氧量（areal hypolimnetic oxygen deficit，AHOD）是一有用的概念，但以养分输入预测 AHOD 的尝试尚有争议。Cornett 和 Rigler（1979）指出“温水层生物量和单位面积均温层缺氧量间简单比例关系并不存在。”相反，他们认为深水湖泊温暖且深厚的均温层氧消耗量最大（Cornett and Rigler 1979）。这一推断是合乎逻辑的，均温层高水温使细菌呼吸作用维持在较高水平。然而，AHOD 和均温层厚度之间的关系尚无法预测。虽然学界有不同的声音（Chang and Moll 1980），但是他们的发现表明均温层氧消耗量大部分来自该层水体的呼吸作用，在有机碎屑下沉缓慢的均稳层氧消耗量最大（Cole and Pace 1995）。

可能会有一些关于养分、水温或湖泊深度是否引起均温层厌氧状态发育和碳埋藏增加的争论，因为研究者们试图寻找适用于不同养分状况湖泊的单一关系。整合不同的碳埋藏速率，Downing 等（2008）发现大型贫营养湖泊碳埋藏速率极低，但通常水深较浅的中型富营养化水库则具有非常高的碳埋藏速率（表 8.4）。

人工湖泊的快速增加使得全球湖泊沉积物碳储量迅速增加。水库碳埋藏速率很高（估计约为 400 $g\ C \cdot cm^{-2} \cdot yr^{-1}$，Mulholland and Elwood 1982，Dean and Gorham 1998，Downing et al. 2008），由于水库的快速扩张，水库有机碳埋藏量超过了所有天然湖盆的总碳储量。应用这一单位面积碳埋藏速率，估算全球 150 万 km^2 水库（St Louis et al. 2000）的碳储存速率约为 $0.6 \times 10^{15}\ g\ C \cdot yr^{-1}$（Cole et al. 2007）。水库只占 1%的陆地表面积，与陆地生态系统的 1×10^{15}~$2 \times 10^{15}\ g\ C \cdot yr^{-1}$ 和海洋沉积物 $0.1 \times 10^{15}\ g\ C \cdot yr^{-1}$ 碳储存速率（第 11 章）相比，水库的碳储存速率令人印象深刻。

8. 湖泊碳输出

湖泊碳可通过 CO_2 或 CH_4 气态损失，也可向下游输出颗粒态和水溶解态有机物。大多数寡营养湖泊呼吸作用超过 GPP（Sand-Jensen Staehr 2009，Staehr et al. 2010b，Ask et

al. 2012，Jansson et al. 2012）。多数湖泊的净异养化水平与 CO_2 过饱和度和 DOC 浓度呈正相关（Roehm et al. 2009，Ask et al. 2012）。全球湖泊 CO_2 排放量约为 0.64×10^{15} g C·yr^{-1}（表 8.1，Cole et al. 2007，Aufdenkampe et al. 2011）。

在低硫寡营养湖泊，产甲烷作用通常是其厌氧代谢的主要过程，但产甲烷速率却具有高度的空间和时间异质性（Eudd and Hamilton 1978，Kuivila et al. 1989，Zimov et al. 1997）。当均温层含有氧气，大部分均温层沉积物产生的甲烷在向上扩散过程中被甲烷营养菌氧化；而在浅水沉积物中，大部分产甲烷作用产生的 CH_4 可逃逸进入大气。由于 CH_4 从湖泊逸出主要以沸腾（气泡）形式为主（Bastviken et al. 2004），使得湖泊 CH_4 逸出通量估算难以精确。Walter 等（2006）调查西伯利亚解冻湖泊后，估计这些湖泊 CH_4 逸出量的 95%是通过沸腾作用产生的。虽然 CH_4 排放量只占单一湖泊碳收支的很小部分，但是其温室效应约是 CO_2 的 25 倍，因此 CH_4 产量和 CO_2 一样重要地关联着湖泊和气候变化（Tranvik et al. 2009）。

水库建设增加湖泊面积的同时，为产甲烷作用提高了理想的条件，因此增加了湖泊年 CH_4 通量。水库蓄水过程将植被和有机土壤淹没，在水库蓄水初期为产甲烷作用提供了大量的有机物（Kelly et al. 1997，St Louis et al. 2000，Sobek et al. 2012，Teodoru et al. 2012）。在一些热带水电水库，富含 CH_4 的深层水流通过涡轮机时释放大量 CH_4；有人认为一些水库排放的温室气体量比化石燃料发电的排放量还高，这些水电大坝被建议拆除（Fearnside 1995，Abril et al. 2005）。St Louis 等（2000）首次估算了全球水库 CH_4 排放量，温带和热带水库 CH_4 年排放量为 0.7×10^{14} g CH_4·yr^{-1}，占人为 CH_4 排放量的 18%。Bastviken 等（2011）的全球水库和自然湖泊 CH_4 年排放量估值与其相近，为 0.92×10^{14} g CH_4·yr^{-1}。提高这些估值精度需要在全世界范围内对更多的湖泊和水库 CH_4 排放量进行估算。

8.2.3 湖泊养分循环

现代湖泊养分收支通过估算降水、径流和 N 固定等的养分输入和沉积、径流输出和还原气体释放等养分输出来构建。在许多情况下，人类活动主导着湖泊养分收支（Edmondson and Lehman 1981）。对于没有气态的元素（如 Fe、Si、P），湖泊沉积物元素浓度分布特征可用于重建它们的历史输入和滞留模式（Dillon and Evans 1993，Rippey and Andersn 1996）。例如，我们可使用沉积记录来解译湖泊磷输入的时间变化：

$$L=\mathrm{TP}z\rho+\mathrm{TP}z\sigma \qquad (8.11)$$

式中，L 是湖泊总磷输入量（mg P·m^{-2}·yr^{-1}）；TP 是湖泊总磷浓度（mg P·m^{-3}）；z 是湖深（m）；ρ 是水力冲洗系数[约 1/MRT（平均滞留时间），单位为 yr^{-1}]；σ 是磷沉积系数（yr^{-1}）。因此，沉积柱芯的每层磷输入量可被估算，研究者可测定沉积年份（^{14}C 定年）、某一沉积时期的湖泊 TP 浓度（可从硅藻组成分析）和总 P 含量（Rippey and Aderson 1996）。湖泊沉积物记录了陆地集水区元素输入变化，从而可以分析土地利用方式或气候变化对区域和湖泊内部养分循环的影响（David et al. 1985，Fritz 1996，Mackay et al. 1998，Riding 2000，Smol and Cumming 2000，Muller et al. 2005，Wagner et al. 2009）。

大多数湖泊 N、P 和 Si 呈净滞留（表 7.4，Cross and Rigler 1983，Muller et al. 2005，Harrison et al. 2009，2012），虽然湖泊存在大规模的水周转（“开放系统”），在高流量时

期 N 和 P 的净储量相对较小（Windolf et al. 1996）。陆地径流输入的 Fe 也可被湖泊沉积物扣留（Dillon and Evan 2001）。湖泊也存在净 Ca 滞留现象，湖泊沉积物中累积的软体动物贝壳（Brown et al. 1992）和一些生产力高的碱性湖泊（pH 约为 9）中方解石（$CaCO_3$）直接沉淀形成泥灰岩（Rosen et al. 1995，Hamilton et al. 2009）：



$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow \quad (8.12)$$

这些湖泊呈 Ca 净滞留，但湖水 Ca 的平均滞留时间相对较短（Canfield et al. 1984）。在具有高浓度外源 DOC 输入的湖泊中，方解石沉淀作用被抑制（Reynolds 1978，Hoch et al. 2000，Lin et al. 2005），但可被利用 CO_2 的高强度光合作用所促进（Hartley et al. 1995，Couradeau et al. 2012）。在美国密歇根州一湖泊磷加富试验中，Hamilton 等（2009）发现 P 添加提高了方解石的沉淀作用，这一生源 $CaCO_3$-P 沉淀也导致更多的磷被沉积。这一机制通过方解石沉淀可缓解由于养分过量输入引起的富营养化（Koschel et al. 1983，Robertson et al. 2007）。

一般来说，湖泊养分滞留随养分输入和湖水滞留时间的增加而增加（Seitzinger et al. 2006），但随水深增加而降低。在深水湖泊中，温水层产生有机物下沉通过水体并累积在沉积物中的过程需时较长。下沉有机物或碳酸盐会在穿过均温层时被分解或矿化，减少其进入沉积物的绝对量。只有沉积以后，元素才可能被永久掩埋，或者 N 在厌氧沉积物中反硝化损失（Kelly et al. 1987，Dillon and Molot 1990，Molot and Dillon 1993，Windolf et al.1996，Saunders and Kalff 2001）。

1. 湖泊氮循环

湖泊固氮速率为 0.1~90 kg $N\cdot hm^{-2}\cdot yr^{-1}$（Howarth et al. 1988），与陆地生态系统固氮作用范围相近（第 6 章）。具有高固氮素率的湖泊有明显的 N 积累（Horn and Galat 1985）。由于在 N 浓度较低时固氮作用具有一定的竞争优势，每一个湖泊的固氮速率一般与 N 有效性变化相关。在众多季节性分层湖泊中，当分层期温水层 N 浓度降低时，可以观察到季节性的真核藻类向固氮光合细菌演替的现象（Sterner 1989）；而当 N 供应较高时，固氮速率会降低（Doyle and Fisher 1994）。

很少有研究估算湖泊反硝化作用和其他过程引起的氮气态损失。反硝化作用应用乙炔还原法和 ^{15}N 同位素标记技术进行研究（第 6 章，Seitzinger et al. 1993）。已报道的单一湖泊反硝化作用速率为 181~38 263 kg $N\cdot km^{-2}\cdot y^{-1}$（Pina-Ochoa and Alvarez-Cobelas 2006）。在几乎所有同时测定反硝化作用和固氮作用的湖泊中，反硝化作用 N 损失量超过固氮作用固 N 量（Seitzinger 1988）。综合分析 100 多个湖泊的结果，Harrison 等（2009）发现湖泊去除了 0~99.7%的输入 N 量。高 N 去除率发生在输入 N 量高、集水区：湖泊面积比值大和氮沉积速率高的湖泊或水库（Harrison et al. 2009）。

通过对上述数据集的统计分析，Harrison 等（2009）估算湖泊和水库共去除约 19.7×10^{12} g $N\cdot yr^{-1}$，小型湖泊（面积＜50 km^2）贡献了近 50%的全球 N 去除量。通常反硝化作用受沉积物 NO_3^-生成量和有效性限制（Rysgaard et al. 1994），N 去除率与湖水滞留时间呈正相关（图 8.16，Yoh et al. 1983，1988，Mengis et al. 1997，Seitzinger et al. 2006）。由于大气 N_2O 含量极低，大部分湖泊可能为 N_2O 过饱和（Whitfield et al. 2011）；然而，湖泊 N_2-N 损失远高于 N_2O-N 损失（Seitzinger 1988，Beaulieu et al. 2011）。随着湖泊 NO_3 输入量的增加（通过大气沉降或地表径流输入），N_2O 排放量亦应增加（McCrackin and Elser 2011）。

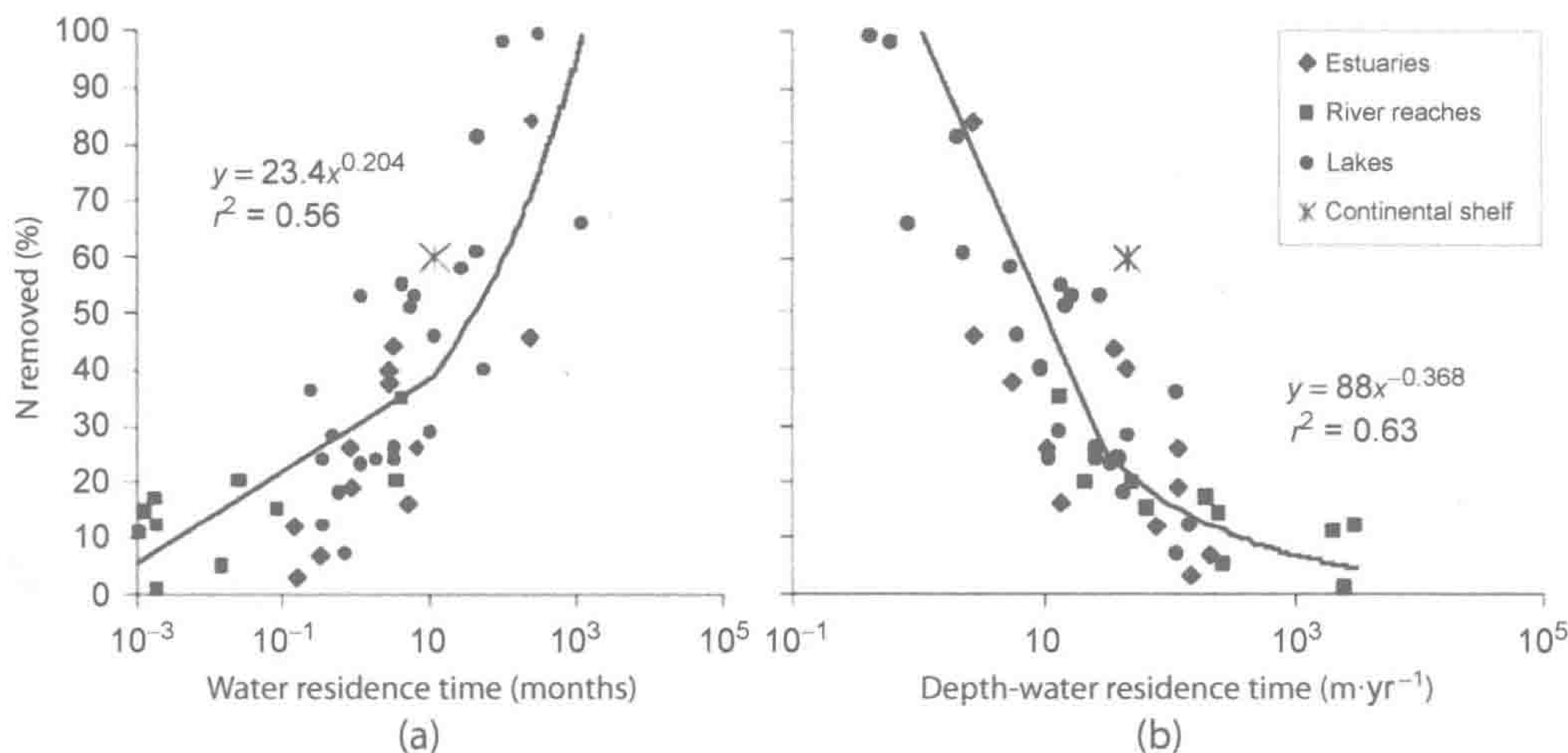


图 8.16 湖泊、河流、河口和大陆架氮去除百分率（通过埋藏或反硝化作用）与水滞留时间（a）或水深/水滞留时间比值（b）的关系。

来源：Seitzinger et al. （2006），美国生态学会授权使用。

图中文字：N removed：氮去除；Water residence time（months）：水滞留时间（月）；Depth/water residence time：深度/水滞留时间比；estuaries：河口；River reaches 河流；Lakes 湖泊；Continental shelf：大陆架。

2. 湖泊磷循环

由于岩石 P 风化缓慢、磷与土壤有效结合或被陆地植被同化，在大多数自然条件下，湖泊生态系统的磷输入量相对较小（Ahl 1988，Reynolds and Davies 2001，第 4 章）。湖泊磷大部分随土壤矿物输入，并快速沉淀于沉积物中（Froelich 1988，Dillon and Evans 1993）。很少量的无机 P 进入湖泊即与 Fe、Ca 或 Mn 等矿物反应形成非生物沉淀，这些沉淀物在富氧水体中难以溶解，其形态随 pH 变化（图 4.10，Mortimer 1941，1942，Blomqvist et al. 2004，Hamilton et al. 2009）。

分析湖水通常可以发现，大部分磷存在于浮游生物生物量中，只有很少部分为有效态（Lean 1973，Schindler 1977，Lewis and Wurtsbaugh 2008）。浮游植物磷吸收是一个活跃过程，与 P 浓度增加呈曲线相关（Jansson 1993）。浮游植物的持续净初级生产量决定于温水层水溶态（即 HPO_4^{3-}）和有机态 P 之间的快速循环（Fee et al. 1994）。

湖泊磷循环研究表明，温水层 P 周转受有机物的细菌降解作用主导。浮游植物和细菌分泌胞外磷酸酶促进磷矿化（Stewart and Wetzel 1982，Wetzel 1992），当基质 C：P 比值高时，浮游细菌可固定 P（Vadstein et al. 1993）。全球范围淡水浮游植物 N：P 摩尔比值为 6~44（Klausmeier et al. 2004），磷净矿化发生在 N：P＜16 时（Tezuka 1990）。由于浮游植物 C：N 比值（8~20）和细菌生物量相似，湖泊 N 固定并不常见（Tezuka 1990，Downing and McCauley1992，Elser et al. 2000b）。湖泊养分周转可被浮游动物（Porter 1976，Lehman 1980，Elser and Hassett 1994）和鱼类（Vanni 2002）的摄食活动促进。植食浮游动物具有变异幅度较大的 N：P 比值，从水蚤（*Daphnia*）的低 N：P 比值（约 14：1）到大多数桡脚类动物的高 N：P 比值（约 30~50：1，Sterner et al. 1992），因此，当优势植食动物种群发生改变时，湖泊 N：P 比值及 N 和 P 周转速率均会改变（Elser et al. 2000a）。

在湖泊分层期，由于浮游植物和其他生物死亡下沉到均温层，表层水磷库被逐渐消

耗（Levine et al.1986，Rippey and McSorley 2009）。Baines 和 Pace（1994）发现美国东部 12 个湖泊 10%~50%的 NPP 被输送到均温层，并呈湖泊生产力越低输送比例越大的趋势（图 8.17）。在均温层，高颗粒沉降量和高细菌呼吸作用相关（Cole and Pace 1995）。当粪粒和死亡生物体下沉通过斜温层时，在下层水体和沉积物中磷不断被矿化（Gachter et al. 1988，Lehman 1988，Carignan and Lean 1991）。缺氧均温层通常具有高浓度的磷，随湖水季节性上下混合回到表面。当然，经生物群落的 P 周转是不完全的，因此，一些磷被永久地掩埋在沉积物中。

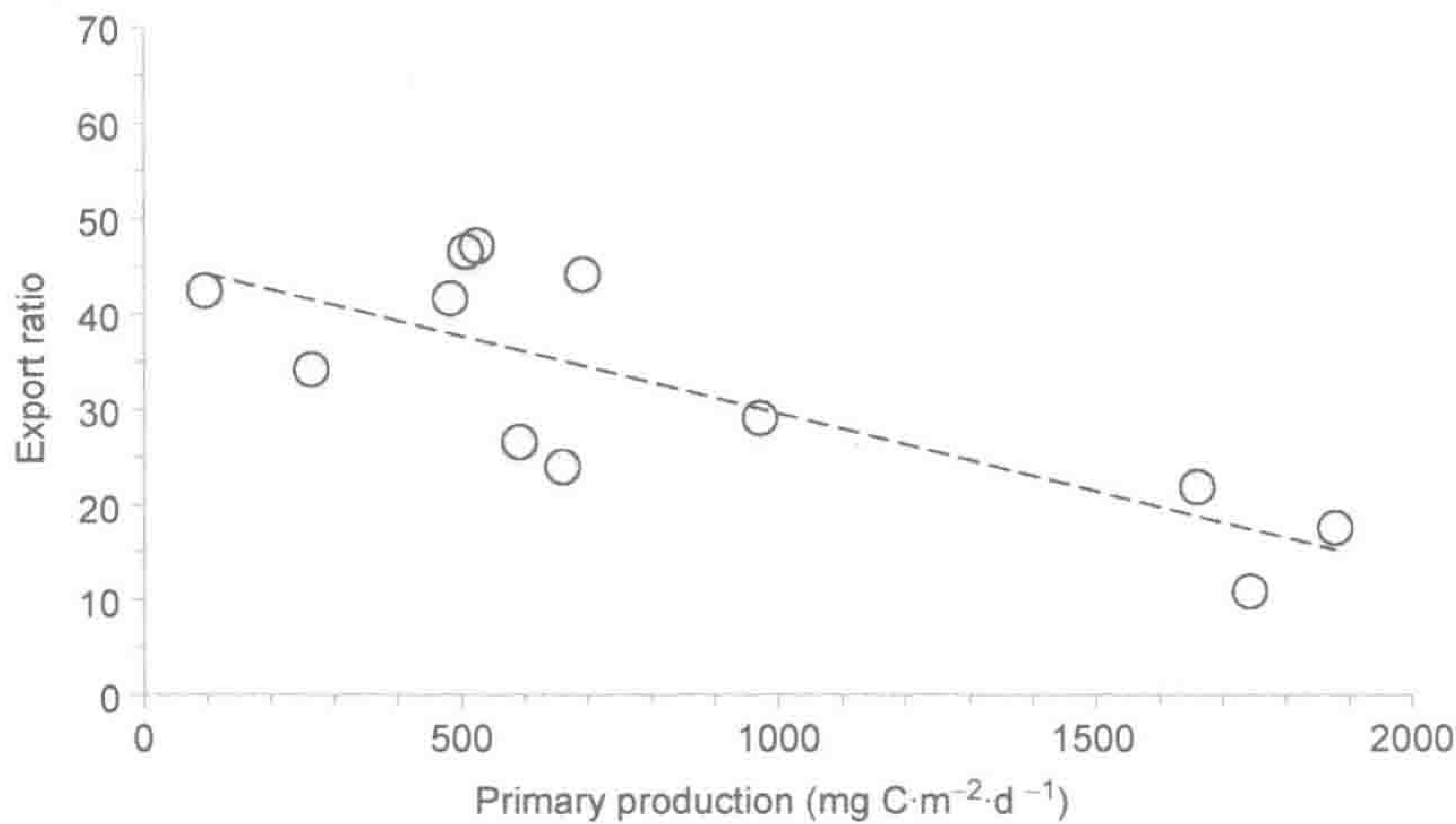


图 8.17　沉入湖泊均温层的浮游生物生产力百分比与净初级生产量的关系。
来源：修改自 Baines and Pace（1994），美国 NRC 出版社授权使用。
图中文字：Export ratio：输出比例；Primary production：初级生产量。

当均温层含有 O_2 时，沉积物-水界面铁氧矿物层吸附来自沉积物细菌降解有机物释放或在深层沉积物低氧化还原电位下 Fe-P 矿物还原释放的向上扩散的 P。然而，当均温区水体变为厌氧状态时，这个“磷铁捕获器”随氧化铁矿物的减少而消失，释放 P 回到上覆水（Mortimer 1941，1942，Caraco et al. 1990，Golterman 2001，Blomqvist et al. 2004）。元素间相互作用对沉积物 P 释放具有重要作用。在大多数淡水水体，SO_4^{2-}浓度一般很低，P 被沉积物含铁矿物强烈吸收。在海洋中，SO_4^{2-}浓度高，P 限制不明显（第 9 章）。由于酸雨或富黄铁矿矿物开采，提高了湖泊 SO_4^{2-}浓度，经阴离子交换反应，使 P 释放进入水体（Caraco et al. 1989，Wang and Chapman 1999）。

在大多数情况下，含铁矿物溶解度有限，磷很难从沉积物再次释放（Davison et al. 1982，Levine et al. 1986，Caraco et al. 1990，Davison 1993，Golterman 1995）。未分解有机物和含铁矿物所含磷的沉积作用，使 P 从生态系统永久损失（Cross and Rigler 1983）。

3. 湖泊硫循环

和湿地水饱和沉积物一样，在湖泊沉积物和低氧底层水体中，硫对碳循环和氮循环具有重要的作用。湖泊 SO_4^{2-}浓度通常很低，然而，尤其在富营养湖泊，均温层氧含量很低，硫酸盐还原过程是湖泊碳循环的重要组成（Holmer and Storkholm 2001，图 8.18）。Smith 和 Klug（1981）在高度富营养化的美国密西根湖发现，硫酸盐还原过程贡献了 7%的碳矿化作用。

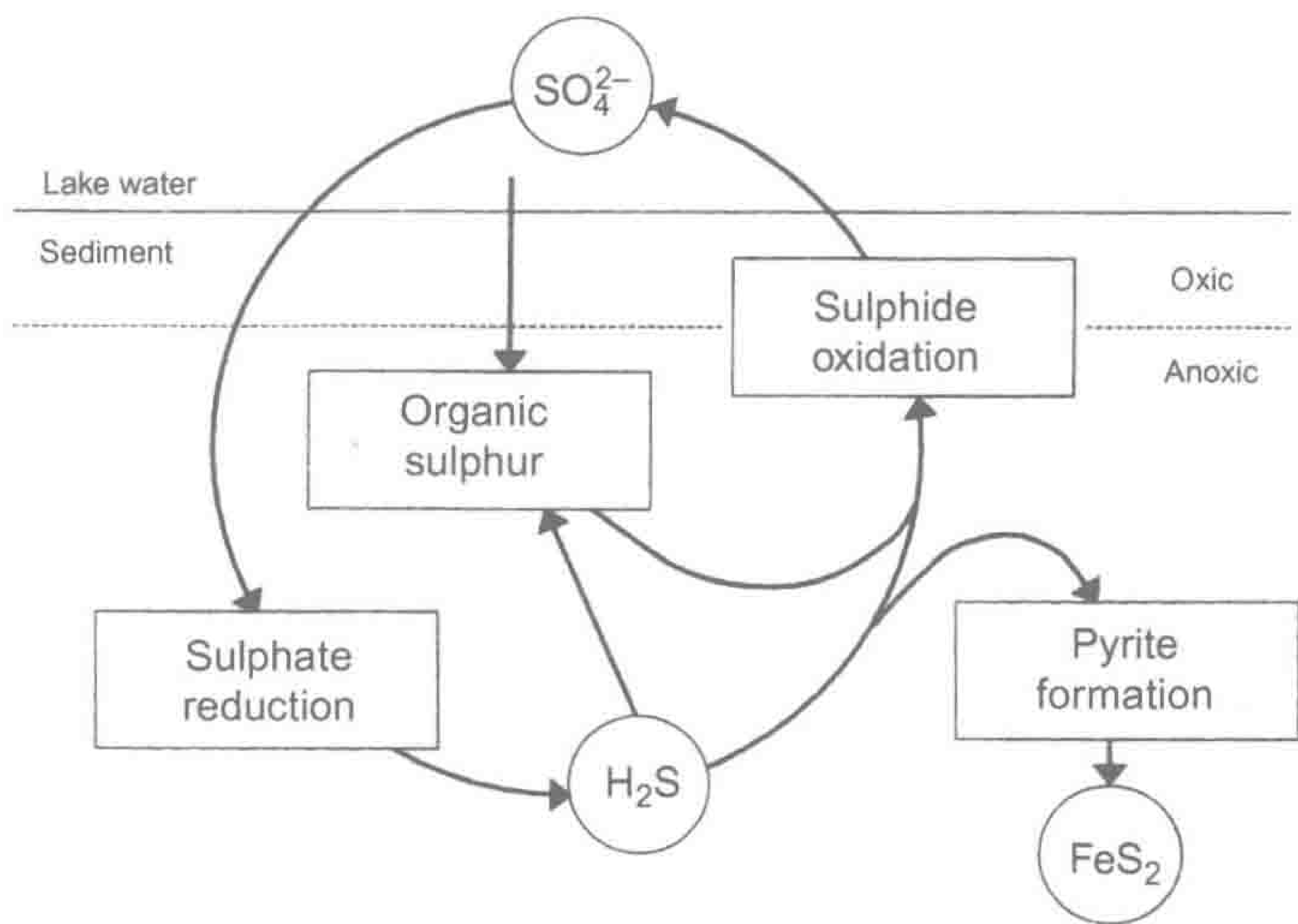


图 8.18 湖泊沉积物硫循环简单示意图。

来源：Holmer and Storkholm（2001）

图中文字：Lake water：湖泊水；Sediment：沉积物；Oxic：好氧；Anoxic：厌氧；Organic sulphur：有机硫；Sulphide oxidation：硫化物氧化作用；Sulphate reduction：硫化盐还原作用；Pyrite formation：黄铁矿成矿作用。

汇总文献研究数据，Holmer 和 Storkholm（2001）认为尽管湖泊沉积物硫酸盐还原作用速率一般低于产甲烷作用速率，但硫酸盐还原作用贡献了 12%~18%的沉积物厌氧碳矿化作用。由于有更多的有机碳输入深水湖泊沉积物，而浅水沉积物很可能为厌氧状态，湖泊富营养化加强了硫酸盐还原作用。当还原态硫通过再氧化途径进行循环时，虽然湖水 SO_4^{2-}浓度很低，湖泊沉积物可有较高的 SO_4^{2-}还原速率（Holmer and Storkholm 2001）。Urban 等（1994）发现美国威斯康星州一寡营养湖泊沉积物的硫化物氧化速率和硫酸盐还原速率几乎一样快速，这表明无论湖泊沉积物 S 库有多小，仍存在快速的硫转化通量。

最近研究表明，硝酸盐异化还原和反硝化过程中的厌氧硫化物氧化作用可能是湖泊沉积物一个重要的 NO_3^-汇，硫化细菌通过氧化还原态硫化物为 SO_4^{2-}和还原 NO_3^-为 N^2 或 NH_4^+获得能量（第 7 章，Burgin and Hamilton 2008，Laverman et al. 2012）。虽然硫存在挥发损失（Brinkman and Santos 1974），但大部分 H_2S 在经过上层沉积物（Dornblaser et al. 1994）或水体（Mazumder and Dickman 1989）时被再氧化，因此，非常少 H_2S 逸出到大气中（Nriagu et al. 1987，图 8.10）。

8.3 河 流

河流在几个影响生物地球化学过程的重要途径上与湖泊不同（图 8.19）。河流单向流动的水流维持恒定的养分供应、水流涡流持续地将颗粒物与水体混合以及频繁搅动流减少了河流沉积物对养分的永久掩埋能力。除此之外，河流边界（包括横向和纵向）是高度动态变化的，在高径流期河流水流扩张漫过河漫滩和短暂回溯水源地，而在旱季时收缩到有限的河道。

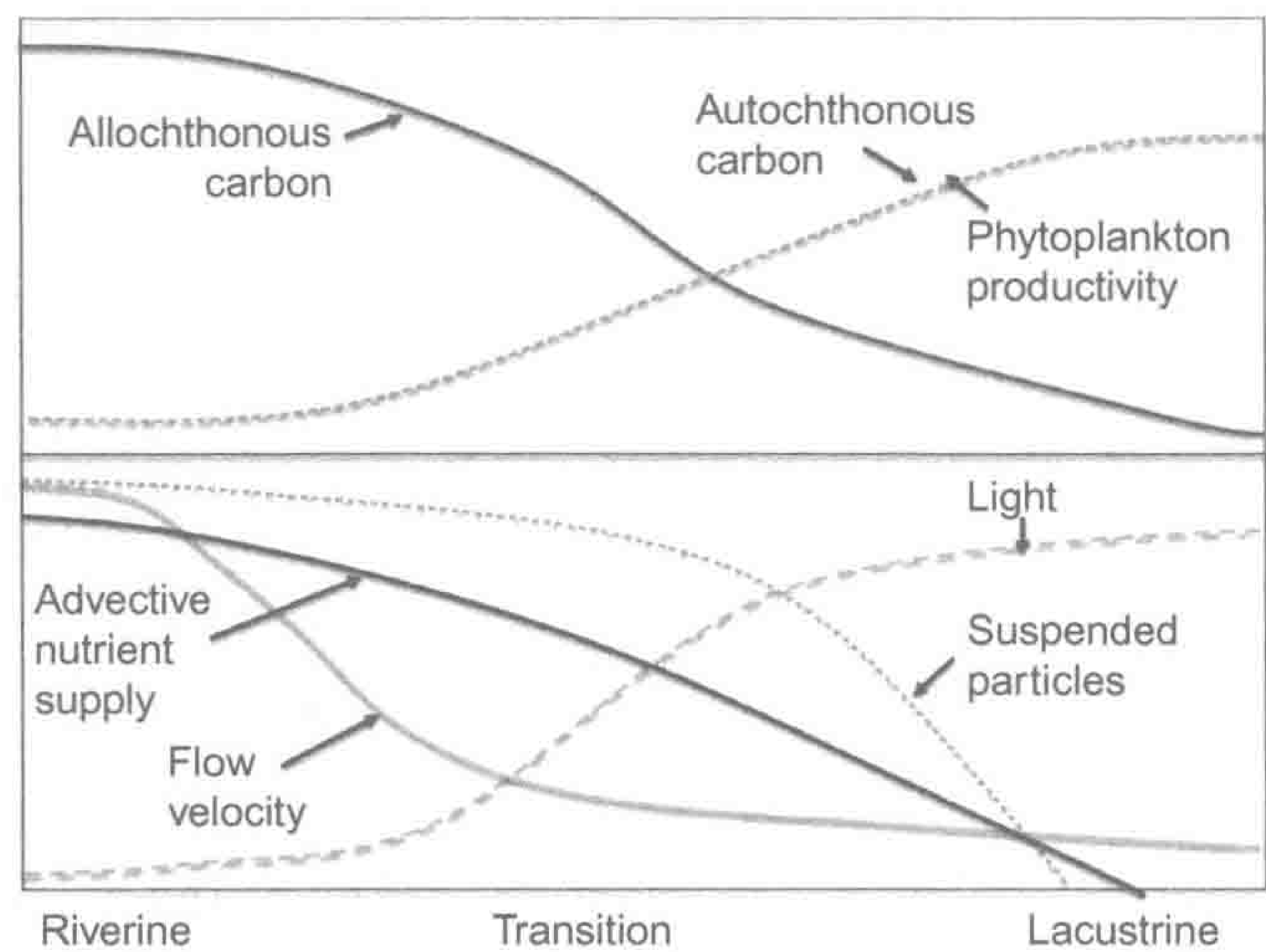


图 8.19 河流和湖泊转换过程中常可观察到的流量、光、养分和有机物来源的变化。
图中文字：Allochthonous carbon：外源碳；Autochthonous carbon：内源碳；Phytoplankton productivity：浮游植物的生产力；Advective nutrient supply：平流养分供应；Flow velocity：流速；Light：光线；Suspended particles：悬浮颗粒物；Riverine：河流；Lacustrine：湖泊；Transition：转换。

和湖泊一样，河流生物群落可显著改变输向下游水体的化学物质数量、时间和形态（Meyer et al. 1988）。虽然"河流是输送陆地废物的渠道"（Leopold et al. 1964），但河道具有物理和生物学复杂性，捕获、延迟及削弱来自陡坡和上游断续输送的水流、化学物质和沉淀物（Bencala and Walters 1983）。在陆源物质进入大气或下游前，河流生态系统生物群落通过消耗和转化陆源物质得以大量生存，进一步改变化合物输出的时间和数量（Wallace and Webster 1996，Wallace et al. 1997）。

虽然物质在河漫滩和大河盆累积，但是相对于山坡、湿地或湖泊，河流不是净累积系统，很少滞留化合物和溶质（Wagener et al. 1998，Essington and Carpenter 2000，Grimm et al. 2003）。由于河道内相对高流速（即有限滞留时间），进入河水的化合物和溶质要比地下水流径更快向下游输出，到达接受水体。一旦进入溪流，无气体形态的元素（如有限的磷和绝大部分微量金属元素）的唯一去向是运输到下游河漫滩、湖泊、水库或海岸带，尽管这一输送过程因目的地不同可能需要几天到千年。

具有气体形态的元素进入河流，可进行转换反应，持续逸出到大气。特别是反硝化作用能将约 16%~50%的硝酸盐（NO_3^-）河流输入量转化为 N_2（Galloway et al. 2008，Seitzinger et al. 2002，Mulholland et al. 2008），而呼吸作用将＞50%的固定碳河流输入量转换成 CO_2（Battin et al. 2009，Aufdenkampe et al. 2011）。

河床厌氧沉积物与含氧水流形成的界面为不同的代谢过程提供了理想的条件，因此，河流的养分转化和分解速率（单位面积质量变化）通常要远高于其周边的土壤（Lohse et al. 2009）。温带干旱区河流厌氧栖息地及相关的河滨区是高速反硝化和产甲烷作用的主要区域。

8.3.1 河流水收支和混合作用

进入河流某一河段的水可能来自于上游河段的水流输入、河段表面直接的降水输入

或周边集水区的降水汇流输入、浅层地下水流径输入或深层地下水交换输入（图 8.20）。集水区汇流输入主导了水源地小型溪流的水平衡，但当溪流逐渐形成大型河流后，来自上游河段的径流输入迅速成为其主要水来源。河水可通过向下游输出水流、蒸发作用或净补给地下水等过程从河段河道中损失。即使没有补给地下水净损失，河道和地下水间的总交换水量也是相当大的（Covino and McGlynn 2007，Poole et al. 2008）。一些干旱生态系统的大河地表径流最终因区域地下水净补给而断流，在汛期时河水漫流出河岸，流失于其冲积平原。然而，在大多数情况下，向下游的径流输出是主要的水输出方式。

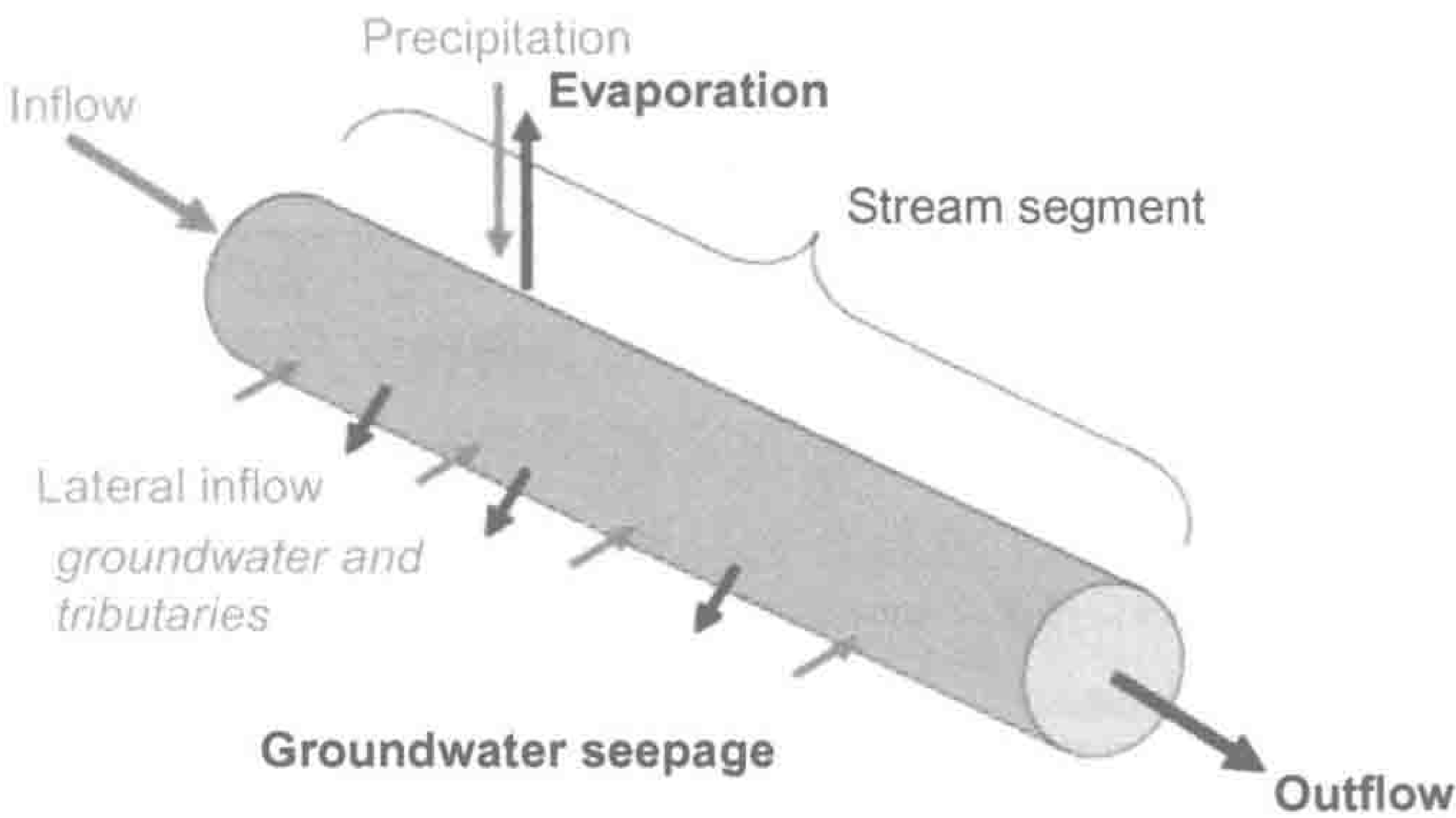


图 8.20　河段水收支状况示意图。

图中文字：Stream segment：河段；inflow：输入水流；outflow：输出水流；Precipitation：降水；Evaporation：蒸发作用；Lateral inflow：汇流输入水流；Groundwater and tributaries：地下水和支流；Groundwater seepage：地下水渗流。

汇流进入溪流的陆地生态系统水流常通过简单假设植物吸收率和向下入渗土壤剖面水流来模拟（Freeze 1974）。假设在特定深度某一时间段，当入渗水量超过土壤持水量和植物吸收量时，水向下渗流发生。土壤持水量通常称为“田间持水量”，是土壤在重力作用下的最大含水量。超过土壤田间持水量的水到达土壤剖面底层，将输送到地下水或接受溪流水体。

长期观测结果表明，河流水位曲线受地形、植被和土壤性质及每次暴雨事件的模式和强度影响（Ward 1967，Bosch and Hewlett 1982，McGuire et al. 2005）。当植被被清除，暴雨径流趋于增加，这是由于裸露土壤易造成更大的降水地表径流（Bosch and Hewlett 1982，Schlesinger et al. 2000，图 8.21）。溪流水位曲线提供了降水或融雪雪水如何快速地向河道输送及河道洪水或干涸频率等信息（图 8.22）。河流水流由携带有机残体和土壤颗粒的地表径流、流经永久水饱和土壤或地下水的渗流水流组成，其组成比例随季节和每次暴雨的规模变化（图 8.2，Bonell 1993，Sidle et al. 2000）。

短流径（相当于快速流=地上漫流+浅表土壤流径）与基流（源于地下水和永久水饱和土壤流径）对受气候影响的生物群落间，以及对受土壤深度和地形影响的流域间的相对重要性存在较大差异（McGuire et al. 2005，Lutz et al. 2012）。以地下水补给为主的河流具有持续的基流，一般具有稳定的河道和水源地。相反，以降水补给为主的河流（如沙漠或城市河流）具有动态的不持续来水（Stanley et al. 1997），以至于水源地溪流长度和自身河网范围随时间剧烈变化（图 8.23）。

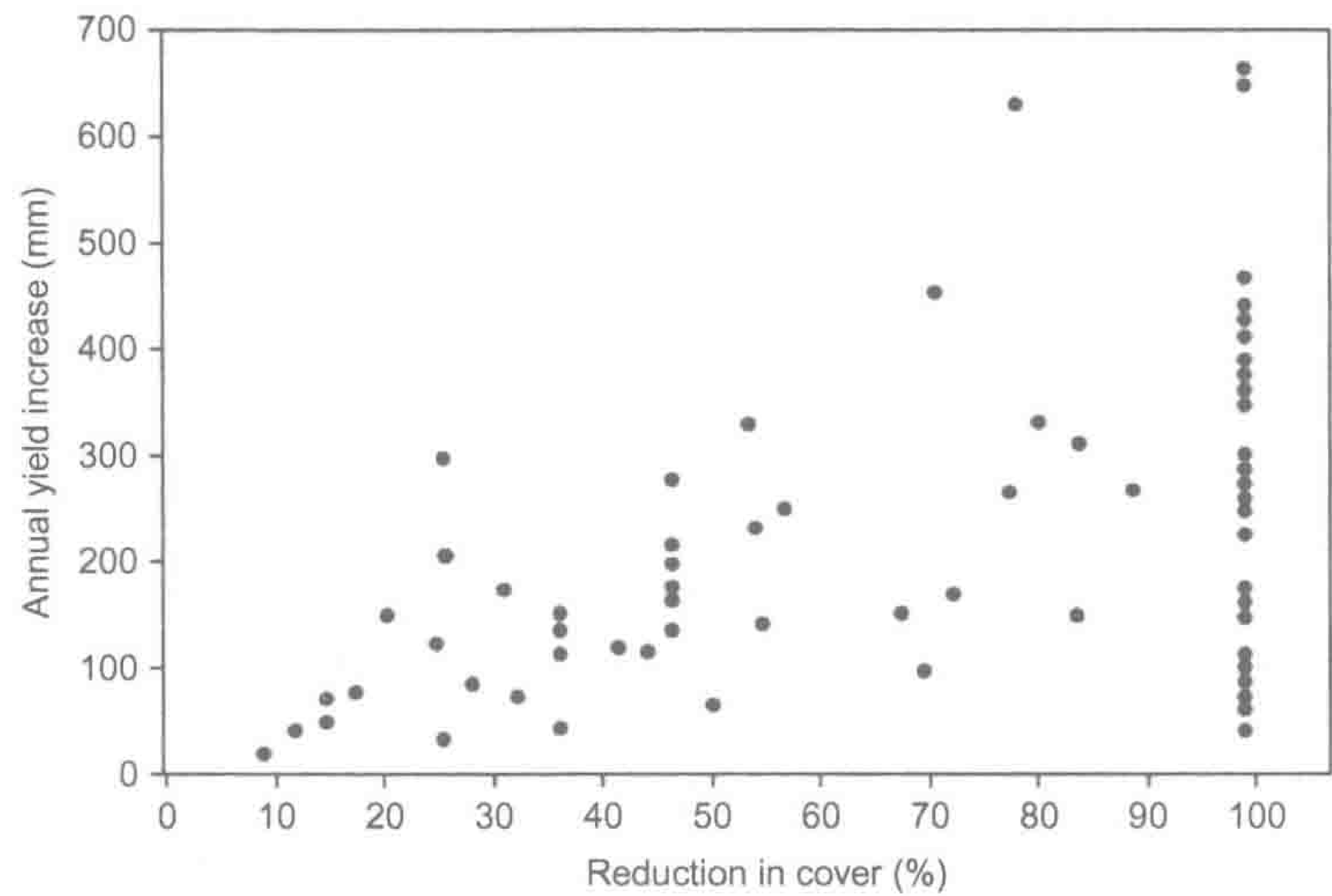


图 8.21　随植被覆盖率变化，产水量增加。

来源：Bosch and Hewlett（1982）

图中文字：Reduction in cover：覆盖率降低幅度；Annual yield increase：年产水增量。

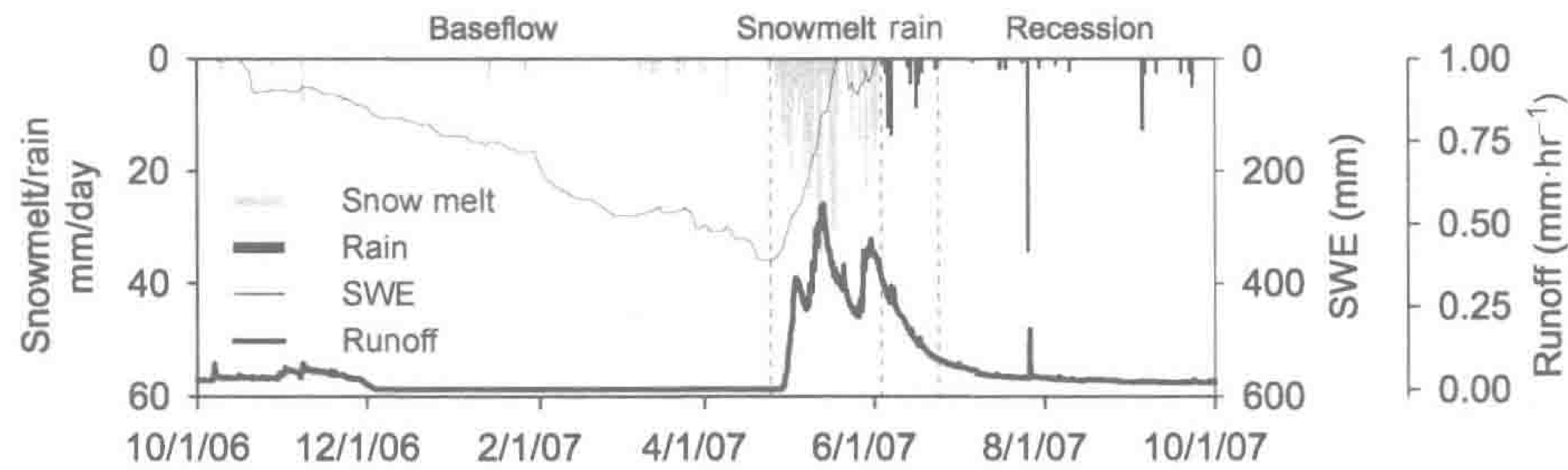


图 8.22　美国蒙大拿州一以融雪雪水为主要补给河流的年水位曲线（黑色线条）。春末融雪期河流流量达到峰值，夏季暴雨时出现洪水。积雪量用积雪水当量（SWE，灰色线条）表示。黑色柱为降水量，灰色柱为冰雪融水量。

来源：Jensco et al.（2009），美国地球物理联合会授权使用。

图中文字：Snowmelt：融雪；rain：降雨；Baseflow：基流；Recession：后续；Runoff：径流。

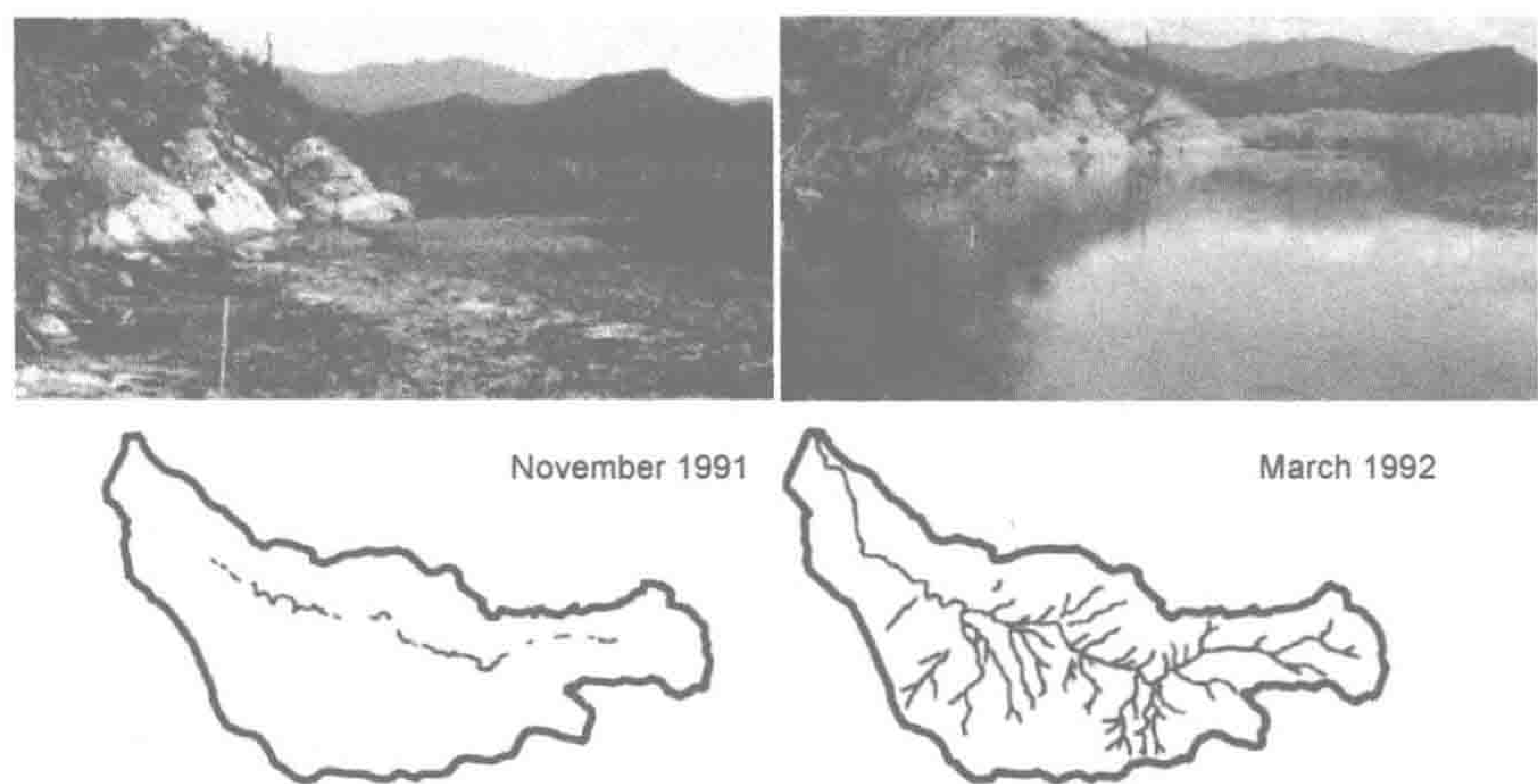


图 8.23　美国亚利桑那州一条沙漠河流（Sycamore Creek）地表水纵向和横向面积的变化。

来源：地图来自 Stanley et al.（1997），美国加州大学出版社授权使用，照片由 Emily Stanley 提供。

图中文字：November：11 月；March：3 月。

8.3.2 河流碳循环

河流有机碳的部分是由内源生产力生产的，但大部分有机碳来自陆地景观 DOC 的淋溶（Fisher and Likens 1973，Meyer 1981，Webster and Meyer 1997，Meyer et al. 1998，Mayorga et al. 2005）。河流规模越大，外源有机碳中 DOC 比例越大。DOC 主要组分包括来源于植物落叶和根降解淋溶的水溶性碳水化合物和氨基酸（Suberkropp et al. 1976），以及来自土壤有机质的富里酸和胡敏酸（McDowell and Likens 1988，Qualls and Haines 1992，第 5 章）。亚马孙河大部分 DOC 来自新生产量碳源（或新碳——译者注）（Mayorga et al. 2005），也有一部分输入河流的 DOC 来自于古碳。Raymond 和 Bauer（2001）利用 ^{14}C 定年技术发现，美国 Susquehanna 河、Rappahannock 河和哈迪逊河（Hudson）的 DOC 年龄分别距今 688 年、736 年和 1384 年[①]。

虽然陆源 DOC 年龄和组分表明其在土壤中是难以被利用的，但是水生微生物可同化和呼吸利用绝大多数被河流输送的陆源有机碳（Wallace et al. 1999，Richey et al. 2002，Mayorga et al. 2005，Battin et al. 2009），最后没有陆源 DOC 被输送到远洋（Hedges et al. 1997）。如前文所探讨的，黑土或厌氧沉积物中难以被利用的 DOC 可能在光照良好、氧气充足的河水中变得易降解。

众多小溪流的碳收支受有机颗粒物主导。落入溪流的植物叶片、针叶、枝杈、枝条和树干在向下游输送过程被切碎和降解，支撑了多样的水生食物网（Webster et al. 1999）。由于输送颗粒物的陆地“边缘”相对比例随河流增大而逐渐变小，以及进入支流的粗有机颗粒物（CPOM）降解量大于向下游输送量，因此，河水外源有机碳的水溶态与颗粒态比例随河网延伸而增大（Vannote 1980，Webster and Meyer 1997，Webster et al. 1999）。在水浅、遮荫的水源地，陆源输入是其主要能量来源，并且其呼吸作用消耗碳量（R 值）超过 NPP。当河道变宽时，来自底栖藻类（水生附者生物）和大型水生植物（水生维管束植物）的内源生产量变得越来越重要。以 Vannote 等（1980）为代表的研究者反复观测到的这一趋势，预测生态系统生产力随河流大小或沿河流连续系统而增加。这一模型预测外源输入和异养代谢将再次主导超大型河流的碳收支，这是因为大型河流通常太深而无法满足底栖生物的自养生产，以及流速太快、水太混浊而无法支撑大量的浮游植物生产力。

1. 河流新碳——初级生产力

在阳光充沛的河道，底栖藻类和水生大型植物的初级生产量是河流的重要碳源。由于水流冲刷扰动和光照条件多变，导致 GPP 呈现极大的时间变异（Grimm and Fisher 1989，Hill 1996），同时也由于植食性无脊椎动物消耗一大部分 GPP（Wallace and Webster 1996），使得生物量估算或叶绿素测定常误导河流生产力。藻类和大型水生植物组织养分含量及适口性都好于陆源有机物，因此，自生生产量在河流食物网中常不成比例地贡献于次级生产量（Mucutchan and Lewis 2002）。

河流 NPP 的估算方法通常采用两者之一：呼吸室法或原位溶解氧差异法（Bott 2006）。呼吸室法估算与湖泊 NPP 瓶检法类似，将河流沉积物和水放入一密闭容器中，在不同时

---

① ^{14}C 定年技术能提供 DOC 库单一年龄，包括 DOC 分子来自距样品采集前不同时间（秒，小时，季节，年，千年）的光合作用固定碳。

间测定上覆水的溶解氧浓度。虽然呼吸室法在比较研究和控制实验时非常有用，但呼吸室法估算的 NPP 由于以下几个原因不能外推到生态系统尺度。首先，将河流沉积物放入密闭容器，显著改变了自然河流的水流、养分供应和气体交换（Bott 2006）。其次，由于河流沉积物一般是完全异养的，外推到整个生态系统需要采集所有的底栖栖息地类型。

最后，呼吸室法一般不包含深层沉积物，由于没有测定深层交错带[①]氧消耗量，呼吸室法可能低估了生态系统呼吸作用速率（Fellows et al. 2001）。一般来说，在光照充足的溪流，呼吸室法测定的初级生产量超过呼吸作用消耗量（Minshall et al. 1983，Bott et al. 1985），但在任一 24 h 内开放室法测得的 GPP 几乎不可能超过 R（Mulholland et al. 2001，Hall and Tank 2003a，Bott et al. 2006，Bernot et al. 2010）。

开放室法测定河水 O_2 或 CO_2（不常用）浓度的日变化方式，并将这些气体浓度的日变化与生产过程、呼吸作用、地下水或大气交换过程相联系。对于每个时长，

$$\Delta O_2 = \text{GPP} - R \pm E \tag{8.13}$$

式中，E 是大气交换量，可用示踪气体检测（Wanninkhof et al. 1990）。数据分析可参照湖泊代谢部分。主要区别是，水流湍流对河流气体扩散驱动比风力重要，因此，应用示踪气体评估气体扩散时需要在相同的水流条件下测定氧浓度变化。Roberts 等（2007）在美国田纳西州 Walker 支流连续 2 年监测 GPP，结果表明 GPP 的高日与日间和季节性差异大多可被光照有效性预测（图 8.24）。在该河流和与其相似的流经整个落叶林的其他河流中，河流代谢速率峰值出现于陆地非生长季节。

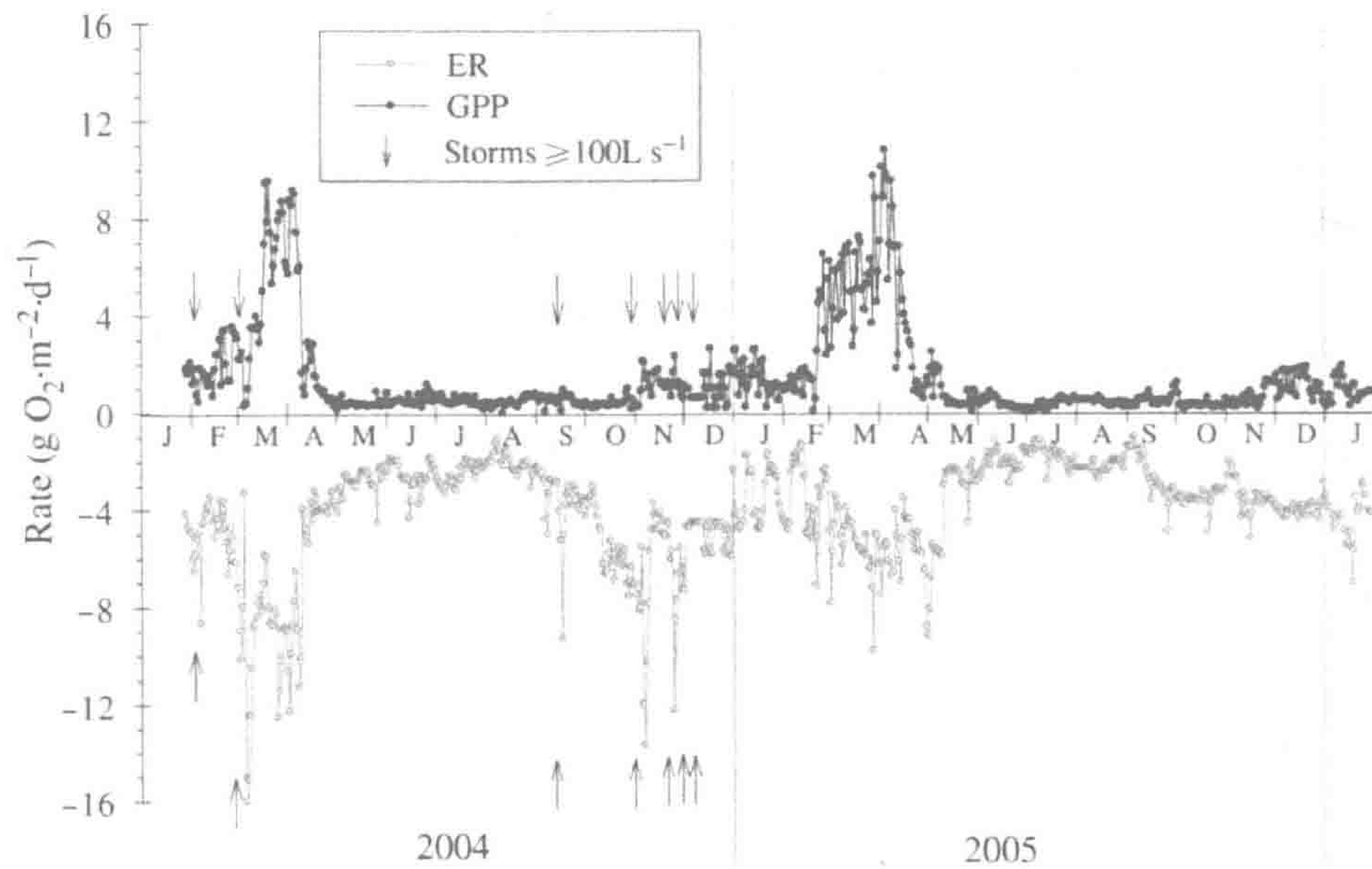


图 8.24　美国田纳西州 Walker 支流总初级生产量（GPP）和生态系统呼吸作用（ER）速率的日估值，数据为一无遮荫河道两年的溶解氧监测。箭头表示暴雨事件。

来源：Roberts et al.（2007），Springer 授权使用。

图中文字：Rate：速率；Storm：暴雨。

① 深层交错带是地表水与地下水有效交换的深层沉积物带。深层交错带体积在不同河流中变化很大；基岩河道不存在深层交错带，而在粗颗粒冲积河道，深层交错带从十几米到几百米。

2. 流动水体内源生产量的限制

光照条件一般是小溪流 GPP 的主要限制因子(Hill 1996，Hill and Tank 2003b，Robert et al. 2007)；活体藻类生物量和溪流养分含量的相关关系调查表明，通常没有在湖泊生态系统中常见的那种显著正相关性（Biggs 1996，Francoeur 2001）。底栖藻类养分限制状态通常应用养分基质扩散法（NDS）进行估算，即把混有养分的琼脂装入用多孔膜包被的容器中，使养分通过多孔膜缓慢释放到河水，比较混有养分和没有养分琼脂处理下的藻类生物量进行估算（Pringle 1987）。

在系统汇总 237 个独立的 NDS 试验结果后，Francoeur（2001）发现藻类对氮磷添加没有明显响应的占 43%，氮磷联合限制的为 23%，高于氮（17%）或磷（18%）的单因子限制。同时，响应结果也受季节性有效光照的影响。例如，Bernhardt 和 Likens(2004)在美国哈伯溪（Hubbard Brook）流域实验林，比较研究其 10 条溪流后发现，底栖藻类显著的养分限制现象仅出现在树冠未出新叶的春季，而在夏季或秋季不存在养分限制作用。

在光照充足的溪流，养分供给之外的其他因素也有可能抑制溪水自养生物对养分浓度的响应。洪水泛滥的众多河流河床常冲刷或被其携带的沉积物所掩埋。因此，从最近一次洪水中恢复过来的藻类和大型水生植物常处于相同的状态(Grimm and Fisher 1989，Death and Winterbourn 1995)。因此不难理解，为什么地球上初级生产量最高的河流生态系统多为泉水河，从来未被冲刷并且为茂盛的大型水生植物所覆盖(Odum 1957)。如湖泊一样，植食性无脊椎动物或鱼类能显著地减少植物活体生物量和河流自养型生物生产力（Wallance and Webster 1996，Taylor et al. 2006），并限制了光合作用对养分富集的响应（图 8.25，Rosemond et al. 1993，Taylor et al. 2006）。

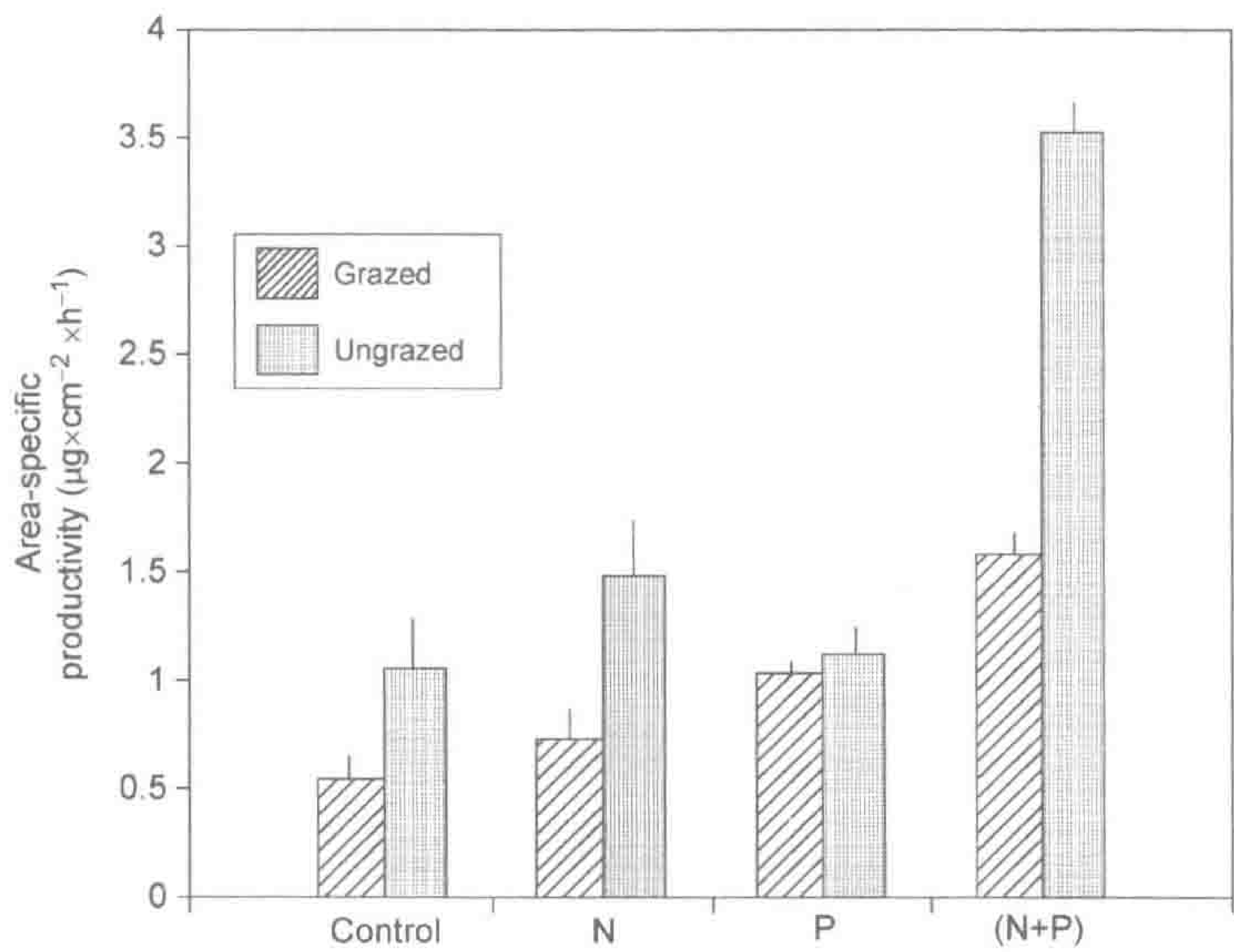


图 8.25　在美国田纳西州 Walker 支流应用 ^{14}C 同化技术测定了河侧多条溪流藻类生产力对养分加富处理和蜗牛摄食的响应。

来源：Rosemond et al.（1993），美国生态学会授权使用。

图中文字：Area-specific production：单位面积生产量；Grazed：蜗牛摄食；Ungrazed：无蜗牛摄食；Control：对照；N：氮加富处理；P：磷加富处理；N+P：氮磷加富处理。

3. 河流碳收支

河流系统碳收支评估常用于分析内源和外源碳输入的相对重要性。Fisher 和 Likens（1972）在美国新罕布什尔州 Bear 溪的水源地溪流中首次尝试构建完整的碳收支评估，但在沉积物中未发现任何藻类。在这些高度郁闭遮荫且酸性的溪流中，苔藓是其唯一的自养生物，仅贡献不到 0.1%的全年碳输入量（表 8.5）。Fisher 和 Likens（1973）进行了为期一年的河流表面和侧向碳输入及输出监测，约 3260 kg C 以树叶和树枝形式进入 Bear 溪的研究河段，约 2930 kg C 被溪流微生物呼吸利用消耗。该溪流的能量收支几乎完全为外源碳输入主导，其 P∶R<0.01。

表 8.5　美国新罕布什尔州 Bear 溪的年度碳收支

项目	kg（整条河流[a]）	$kcal \cdot m^{-2}$	%
输入			
凋落物			
落叶	1990	1370	22.7
树枝	740	520	8.6
其他	530	370	6.1
风搬运作用			
秋季	422	290	4.8
春季	125	90	1.5
透冠降水	43	31	0.5
河流冲积搬运作用			
粗颗粒有机物（CPOM）	640	430	7.1
细颗粒有机物（FPOM）	155	128	2.1
水溶态有机物，表层（DOM）	1580	1300	21.5
水溶态有机物，深层（DOM）	1800	1500	24.8
苔藓生产量	13	10	0.2
输入总量	8051	6039	99.9
输出			
河流冲积搬运作用			
粗颗粒有机物（CPOM）	1370	930	15.0
细颗粒有机物（FPOM）	330	274	5.0
水溶态有机物（DOM）	3380	2800	46.0
呼吸作用			
大型消费者	13	9	0.2
微型消费者	2930	2026	34.0
输出总量	8020	6039	100.2

a. 由于收支各组成的热当量不同，以 kg 为单位收支未达到平衡。

来源：Fisher and Likens（1976）

Webster 和 Meyer（1997）汇总了后续 35 条溪流有机物收支，发现 P∶R 比值在 Bear 溪河段为 0~1.7，范围较宽。一般来说，P∶R 比值随溪流变大而增加，然而，根据溪流大小预测的生产力极大地低估了沙漠溪流和高估了 Blackwater 溪生产力（图 8.26，

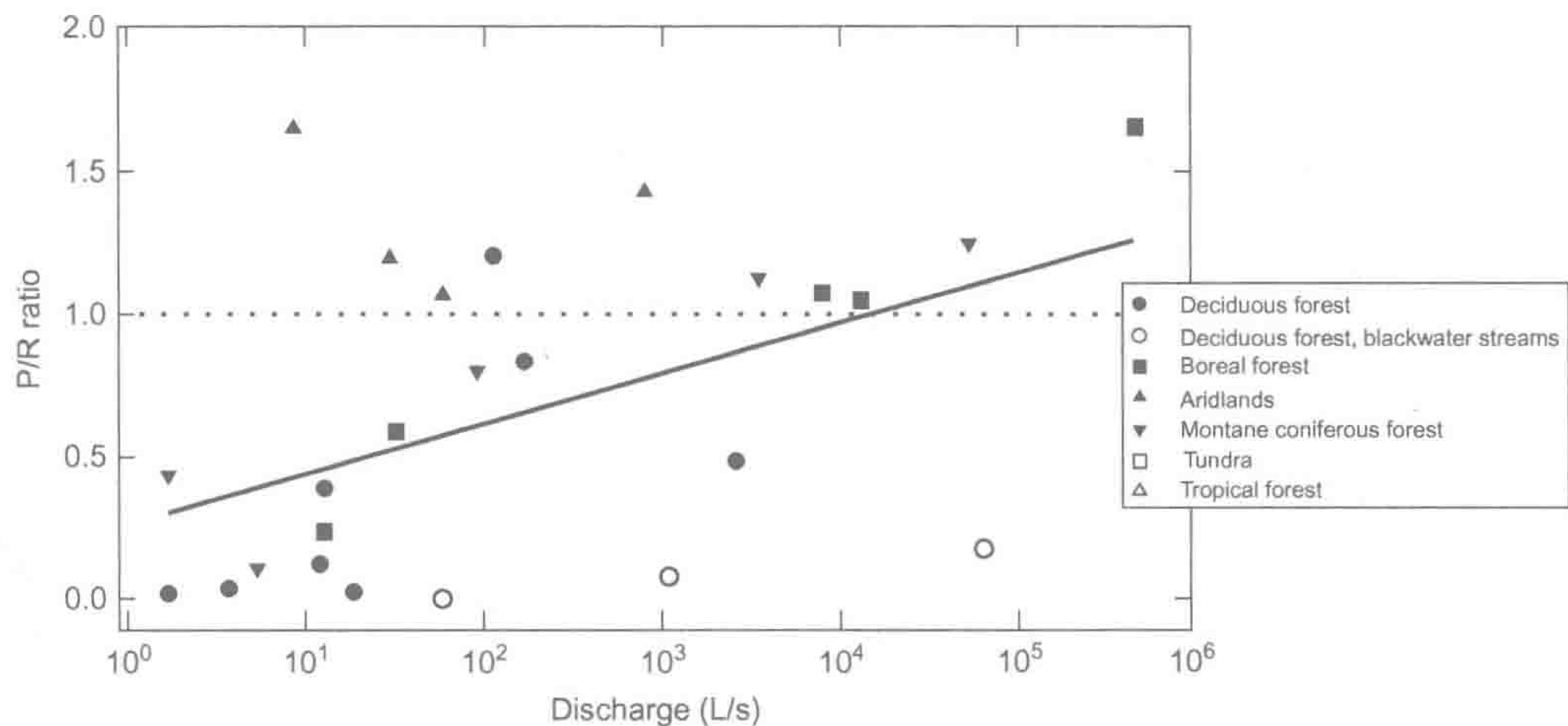


图 8.26 文献报道的 26 个有机物收支估算的 P∶R 比值。

来源：Webster and Meyer（1997），北美底栖生物学会授权使用。

图中文字：Deciduous forest：落叶林；blackwater streams：黑水溪；Boreal forest：北方针叶林；Arid lands：干旱地；Montane coniferous：山地针叶林；Tundra：苔原；Tropical forest：热带森林；Discharge：水流量。

Webster and Meyer 1997）。沙漠溪流流经具有低矮植被的景观区，溪流大小不是光照有效性的有效指标（Jones et al.1997）。Blackwater 溪支流 Ogeechee 溪和寡营养湖泊一样，溪水高浓度外源 DOC 输入衰减了光照有效性（Meyer et al. 1997）。

陆地植被输入河流的大部分粗颗粒有机物被微生物呼吸作用消耗。即使水生无脊椎动物仅仅利用很少量的陆源碳（Fisher and Likens 1973），但在高郁闭遮荫的溪流中，这些陆源有机物是水生食物链的主要来源。因此，陆源碳为水生昆虫次级生产量提供了实质性的贡献。Wallace 等（1997）在美国北卡罗来纳州一山区溪流进行了为期 4 年的陆源凋落物去除试验，导致水生昆虫生物量产量大幅度下降（图 8.27）。



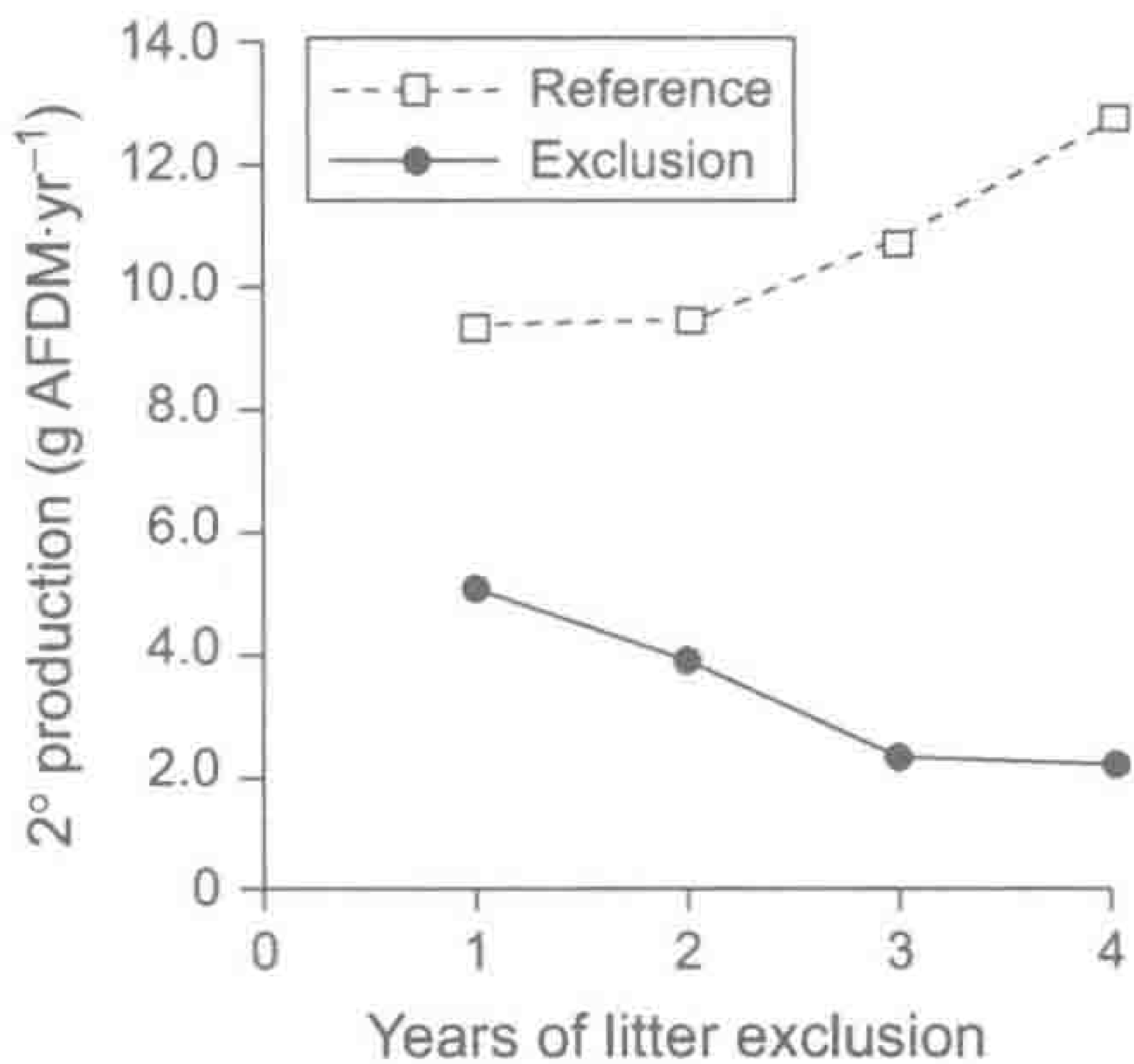


图 8.27 美国北卡罗来纳州考维塔（Coweeta）一山地林区溪流的次级生产量（大型无脊椎动物总生物量）凋落物去除影响试验。

来源：Wallace et al.（1997），美国科学促进协会授权使用。

图中文字：2° production：次级生产力；Years of litter exclusion：凋落物去除时间/yr；Reference：对照；Exclusion：凋落物去除处理。

8.3.3 河流养分涡旋

作为河流生态系统养分循环的重要理论，养分涡流的概念诠释了对流水流（advective flow）引起的激流养分循环（lotic nutrient cycling），不断地向下游更新（图 8.28，Webster and Patten 1979，Newbold et al. 1981，Newbold 1992，Webster and Ehrman 1996）。在向下游输送过程中，水溶态离子被细菌和其他水生生物吸收转化为有机态。当这些生物死亡时，有机态离子被降解，以无机态重新进入水体，仅当被水生生物再次吸收后才被再次降解。养分被输出河流前，在无机态和有机态间进行了多次循环。

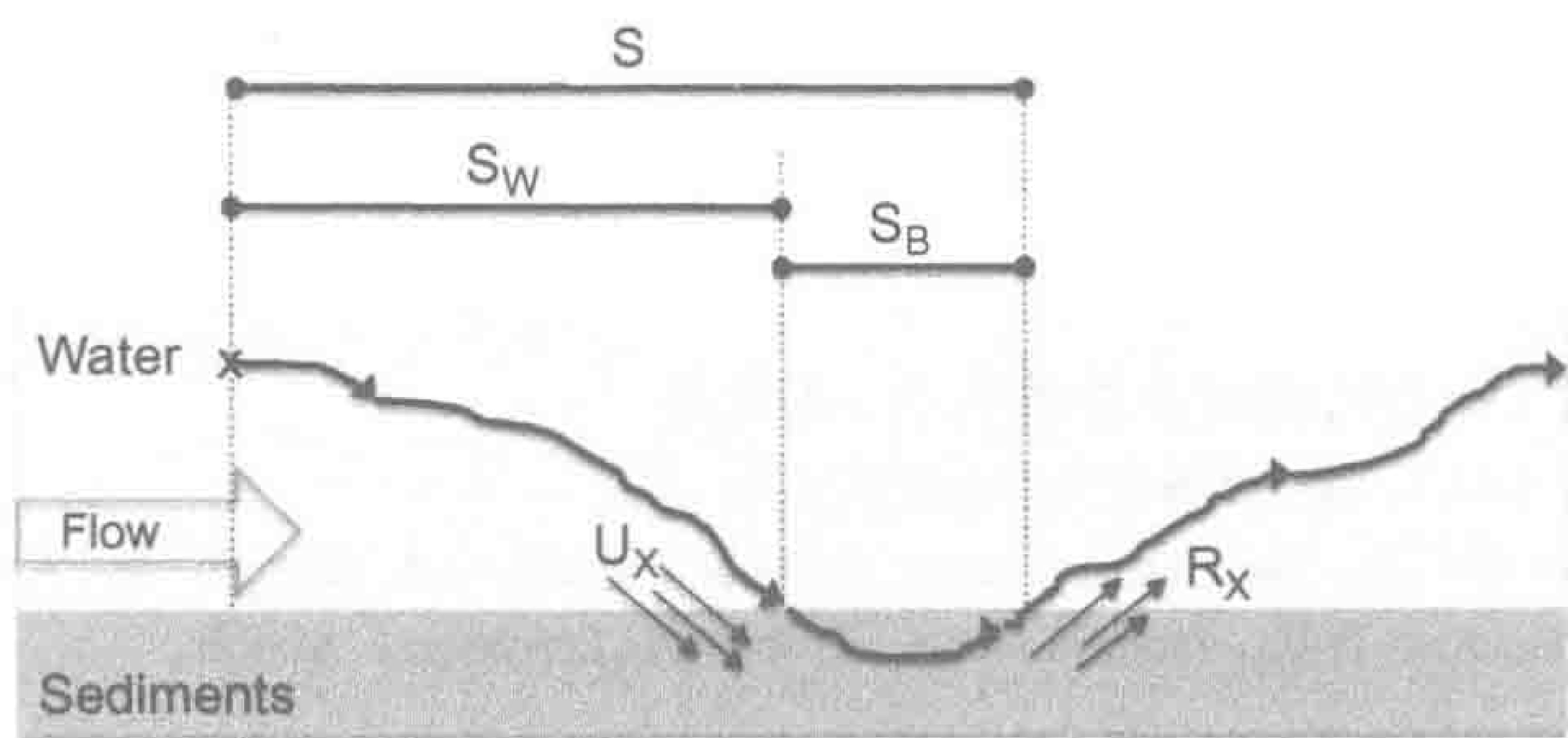


图 8.28 养分涡旋是一养分循环方式，由对流水流驱动。在该示意图中，黑线表示向下游输送过程中在被沉积物吸附前的养分分子质量（U）和继续向下游输送被再次矿化前的养分分子质量（R），然后被矿化释放进入水体的流径。养分涡旋距离（S）由养分吸收距离（S_W，即被从水体移除前的水体养分传输距离）和再矿化距离（S_B，即在底栖沉积物或生物群落中养分向下游的输送距离）组成。

来源：Newbold（1992）

图中文字：Water：水；Flow：水流；Sediment：沉积物。

为了明确生物群落对元素去向和输送的作用，生物地球化学家常比较养分和保守溶质（即浓度远超过生物需求并不被沉积物有效吸附的溶质）的向下游输送过程。如果将保守离子（如 Cl 或 Br）注射入河流，由于稀释作用（Stream Solute Workshop 1990）或入渗地下水永久损失（Covino and McGlynn 2007，Poole et al. 2008），随离注射点下游方向距离的增加，保守离子浓度逐渐降低。如果和保守离子同时注射的养分离子浓度在向下游方向的下降斜率陡于保守离子，表明在稀释作用或质量损失外，还存在生物学或化学吸收。因此，吸收距离（S_w）可由保守示踪离子校正后的养分浓度向下游距离减少的曲线斜率倒数计算获得［式（8.14）~式（8.16）]：

$$\ln A_x = \ln A_0 + \mathrm{k} A_x \quad (8.14)$$

式中，A_x 指在注射点下游 X 米处被保守离子校正后的养分离子浓度；A_0 指在注射点处被保守离子校正后的养分离子浓度；K_A 是养分离子 A 的每米吸收速率。养分离子浓度的稀释校正是将养分离子浓度除以一起注射的保守离子（Tr）在相同位置的浓度：

$$A_x = [N_X]/[\mathrm{Tr}_X] \quad (8.15)$$

测定溪流水流和地貌基本参数，根据上述公式可计算出吸收距离、流速和速率。某一养分离子的吸收距离（S_w）代表了其进入颗粒态之前向下游输送的平均距离：

$$S_w = 1/\mathrm{k}_A \quad (8.16)$$

对于与矿物颗粒不发生强力吸附的养分离子来说，在水溶态和颗粒态间的养分涡

流相当于在有机态和无机态间的养分循环；但对于 NH_4^+或 PO_4^{3-}可被非生物吸附从水体中去除的离子（第 4 章）来说，其养分涡流是物理吸附和生物同化共同作用的结果。那些生物需求量大的元素涡流距离较短。涡流距离可用于估算整个生态系统的养分吸收速率（U）：

$$U=\left[Q\times C_{\text{bkgrnd}}\right]/\left[S_{\text{w}}\times w\right] \tag{8.17}$$

式中，Q 为径流速率（$m^3\cdot min^{-1}$）；C_{bkgrnd} 为加富试验前元素水体背景浓度；w 为河流平均宽度（m）。涡流距离可用养分加富或其同位素（^{15}N 和 ^{32}P）示踪结合保守溶质（如 Cl、Br 或荧光染料）进行测定。由于吸收量随浓度增加而增加，需求达到饱和（Peterson et al. 2001，Bernhardt 2002，Mulholland et al. 2002，Covino et al. 2010），因此，加富处理可能高估吸收距离而低估了吸收量。

在不同河流中，养分吸收量随流速增加显著降低，但随沉积物-水接触时间增加而增加，这表明水文条件最终限制着养分的生物同化作用（Peterson et al. 2001，Hall et al. 2002，Webster et al. 2003，Wollheim et al. 2006）。生物地球化学家有时计算吸收速率或质量转移系数（V_f）来比较不同流速河流的吸收效率，以表征不同流速下底栖吸收贡献：

$$V_{\text{f}}=\left[Q/w\right]/S_{\text{w}} \tag{8.18}$$

改进的涡旋技术使得一次加富处理可同时计算河流生态系统背景吸收量和最大吸收（Covino et al. 2010）。比较多种养分溶质同时注入（如将 DOC 与 NO_3^-或无机 N 和 P 同时注入）和单一养分注入的河流吸收量，可比较整个河流生态系统不同养分的相对限制程度（Bernhardt and McDowell 2008，Lutz et al. 2012）。

大多数土地利用方式改变模式可增加河流的地表径流和氮素输入。无论接收水体状况如何，都将通过向下游稀释作用来传送这些陆源信息。整体河流生态系统对养分脉冲输入信息的衰减作用要比基于生物同化和迁移的单一稀释作用衰减更快（Alexander et al. 2000，Seitzinger et al. 2002，Bernhardt et al. 2003，Green et al. 2004）。

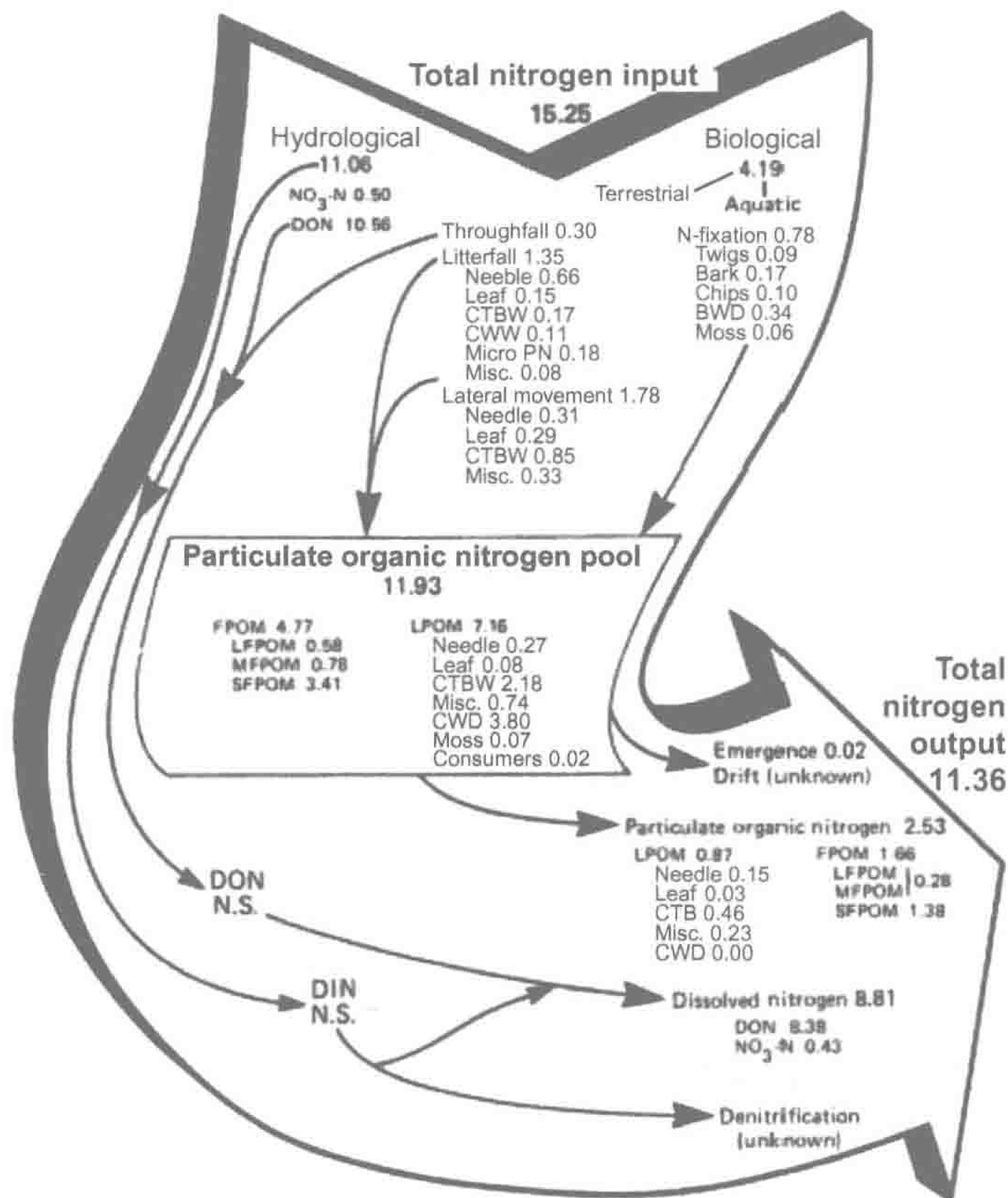
生态系统养分需求也可应用质量平衡方法估算。年度质量平衡构建耗时较长，文献也鲜有报道（表 8.6，Meyer et al. 1981，Triska et al. 1984）。通过综合分析美国太平洋西

表 8.6　美国新罕什布尔州 Bear 溪有机碳、氮和磷年通量

	有机碳（$g\cdot m^{-2}$）	氮（$g\cdot m^{-2}$）	磷（$g\cdot m^{-2}$）	原子比（C：N：P）
输入				
总水溶态	200	56	0.39	1700：320：1
总细颗粒态	12	0.27	0.55	54：1：1
总粗颗粒态	340	8.2	0.7	1300：26：1
气态总量	1	<0.1	0	
总输入量	620	64	1.6	990：89：1
输出				
总溶解量	260	57	0.29	2300：440：1
总细颗粒物	25	0.43	1.1	59：0.9：1
总粗颗粒物	100	1.8	0.38	720：10：1
气态总量	230	?	0	
总输出量	620	59	1.8	890：72：1

来源：Meyer et al.（1981），德国 VG Wort 授权使用。

北部一小溪年度氮收支，Triska 等（1984）发现在 100 m 的研究河段中，1/3 的年输入氮量或被有效存储，或转化为含氮气体，或同化为次级产量（图 8.29）。



DON = dissolved organic nitrogen; DIN = dissolved inorganic nitrogen; CTBW = cones, twigs, bark, and wood (>1.0 mm and <15.0 cm); CWD = coarse wood debris (>15.0 cm); BWD = wood blocks used to estimate the N fixation rate on woody debris; Micro PN = nitrogen input associated with microparticulate litterfall (<800 μm diameter); LPOM = large particulate organic matter (>1.0 mm diameter); FPOM = fine particulate organic matter (<1.0 mm diameter)

图 8.29 美国华盛顿州 H.J. Andrews 长期生态研究站（LTER）的 10 号流域小溪氮收支示意图，显示了年氮输入量的范围与来源、平均氮库大小和年氮输出量。DON 和 DIN 的瞬时氮库不显著。

来源：Triska et al.（1984），美国生态学学会授权使用。

图中文字：Total nitrogen input：总氮输入；Hydrological：水文的；Biological：生物的；Terrestrial：陆生的；Aquatic：水生的；Throughfall：透冠降水；Litterfall：凋落物；Needle：松针；Leaf：叶片；Lateral movement：汇流输入；Particulate organic nitrogen pool：颗粒态有机氮库；Total nitrogen output：总氮输出量；Dissolved nitrogen：水溶态氮；Denitrification：反硝化作用；DON：水溶态有机氮；DIN：水溶态无机氮；CTBW：球果、枝杈、树皮和树干（＞1.0 mm 和＜15.0 cm）；CWD：粗木屑（＞15.0 cm）；BWD：用于估算木屑固氮速率的木块；Micro PN：与细颗粒凋落物有关的氮输入（直径＜800 μm）；LPOM：大颗粒有机质（直径＞1.0 mm）；FPOM：小颗粒有机质（直径＜1.0 mm）。

近期有研究比较了研究河段上游和下游终点断面的养分瞬时通量。Roberts 等（2007）比较了美国田纳西州 Walker 支流上游和下游为期两年、每周 2~3 次测定的氮通量［$mg·s^{-1}$，为浓度（$mg·L^{-1}$）和流量（$L·s^{-1}$）的乘积］；结合持续估算的溪流 GPP 和 R（图 8.24），GPP 变化可解释近 80%的瞬时 NO_3通量。由于该小溪的 GPP 几乎完全受光照影

响，太阳能有效辐射直接、快速地驱动小溪的氮吸收量。Heffernan 和 Cohen（2010）报道了更为极端的案例，即有效光照、溪流 GPP 和生态系统水平 NO_3^-吸收量间存在紧密联系。在美国佛罗里达州南部一大型水生植物覆盖为主的泉水溪中，研究者用氧和硝酸根电极连续监测溪水（每隔几分钟），以估算连续代谢过程和硝酸根吸收量（Heffernan and Cohen 2010）。他们发现 GPP 和 NO_3^-昼夜剧烈的共变化（图 8.30）可被有效光照近乎完美地预测。

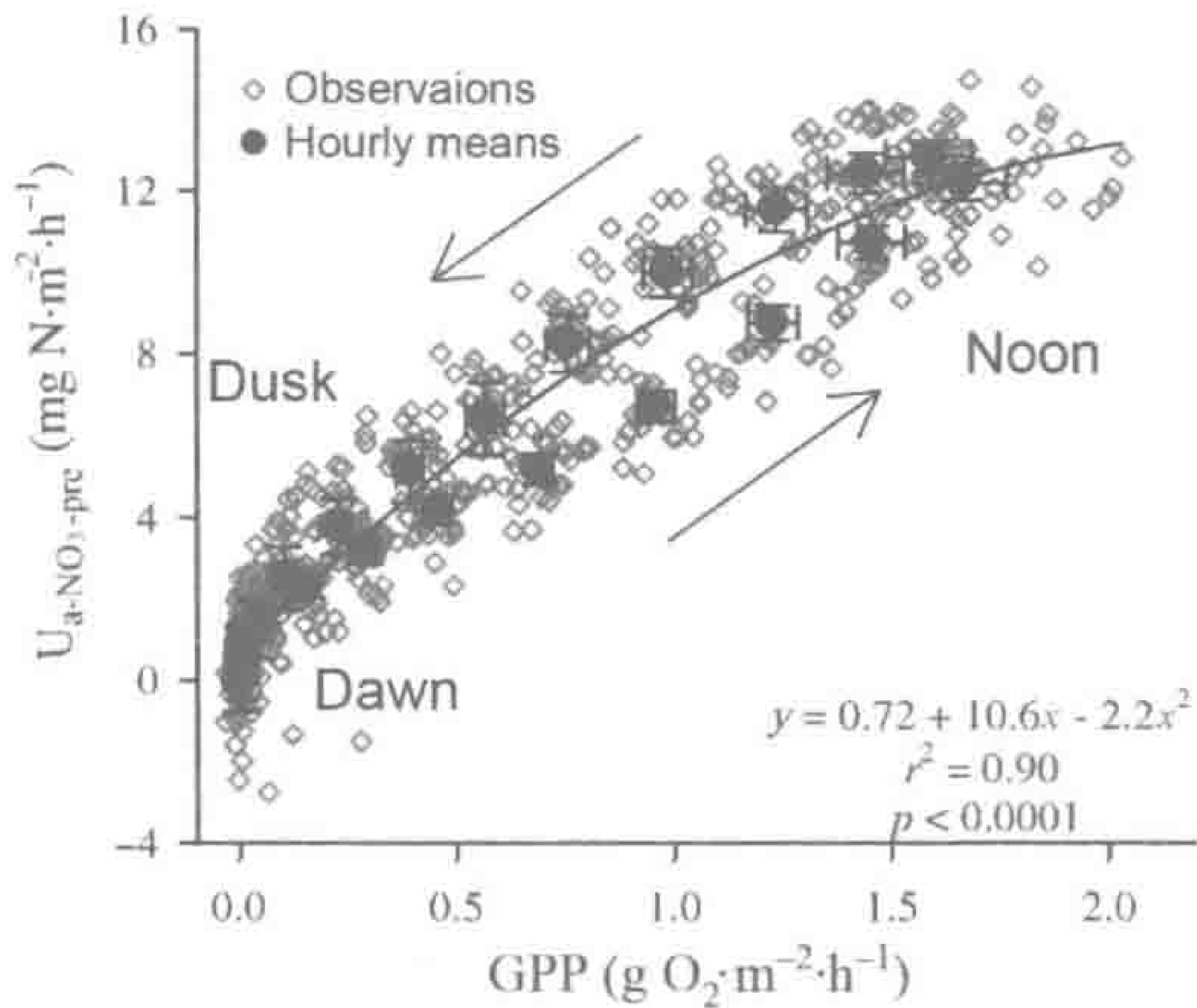


图 8.30　美国佛罗里达州大型水生植物优势覆盖的 Ichetucknee 河单日的硝酸根吸收速率（U_{NO_3}）与 GPP 关系。小圆圈代表单个数据观察值，大圆圈代表每小时平均值。箭头代表第 1 天黎明前至第 2 天黎明前的滞后关系。

来源：Heffernant and Cohen（2010），美国海洋湖沼学会授权使用，保留所有权利。

图中文字：Observations：观测值；Hourly means：每小时平均值；Dawn：黎明；Noon：中午；Dusk：黄昏。

1. 河流氮循环

应用养分涡旋法计算和模拟的河流氮循环表明，河流生态系统吸收作用中的生物吸收作用显著地减少了无机氮的向下游输送通量（Alexander et al. 2000，Seitzinger et al. 2002，Bernhardt et al. 2002，Kemp and Dodds 2002b，Peterson et al. 2001，Mulholland et al. 2008，Wollheim et al. 2008）。各研究位点间的氮吸收距离差异可被溪流流量和深度解释（Peterson et al. 2001，Wollheim et al. 2008）。流速较快的溪流减少了水和沉积物的接触时间，其氮迁移距离较远。

在北美河流 $^{15}NH_4$ 吸收的生物群落调查中，Peterson 等（2001）发现一般在几十到几百米的距离内 NH_4^+就会被从水体中去除，NO_3^-在同一溪流中则迁移更远。溪流沉积物对水溶态 NH_4^+的快速吸收作用可能是阳离子交换作用（第 4 章）对 NH_4^+的偏好吸收（第 6 章）（Peterson et al. 2001）。进入溪流的大部分 NH_4^+被立即硝化，一部分返回水体提高溪流 NO_3^-浓度（Peterson et al. 2001，Bernhardt et al. 2002）。硝化作用促进了以 NO_3^-为主的向下游氮输出，加剧了下游氮污染物负荷（Bernhardt et al. 2002）。硝化作用也可能是溪流生态系统 N_2O 的一个重要来源。仅有少数的研究直接测定溪流硝化作用的 N_2O 通量；虽然仅有非常有限的野外证据，但多数模型假设认为与陆地土壤或湿地相比，溪流硝化作用和反硝化作用生成较低的 N_2O 产量（Beaulieu et al. 2011）。

由于硝酸根很少被吸附，其涡流循环几乎完全为生物过程调控。虽然在高浓度输

入时溪流硝酸根吸附容量很容易被饱和，但一般来说，溪流硝酸根吸附量随硝酸根输入浓度增加而增加（Mulholland et al. 2008）。在溪流系统内和不同溪流间，碳供给变化和碳过程（代谢过程）都与氮吸收量具有很好的相关性（Baker et al. 1999，2000，Bernhardt and Likens 2002，Crenshaw et al. 2002，Hall and Tank 2003b，Roberts and Mulholland 2007）。由于生物体的计量效应和热动力限制，碳和养分的过程是密切相关的，但对碳限制的林区小溪来说，这样的紧密关系是很难想象的。然而，即使在有大量有机物储存的溪流，碳仍会显著限制。试验性添加易降解碳化合物到溪流沉积物样品中，降低了其硝化作用（Strauss and Lamberti 2000，2002，Strauss et al. 2002）。向均温流径（层）添加有机碳亦被证实可促进氮同化和反硝化作用（Hedin et al. 1998，Baker et al. 1999，Sobczak et al. 2003，Crenshaw et al. 2002）。在美国 Hubbard 溪实验林一小溪为期两个月的 DOC 添加试验中，Bernhardt 和 Likens（2002）发现 C 加富期间整个流域无机氮输出浓度低于检测限，这表明硝酸根的生物吸收容量受易降解碳的抑制。

有机物通量强烈影响氮循环活性，常沿河形成 NO_3^-条状的源和汇分布（Triska and Oremland 1981，Holmes et al. 1996，Kemp and Dodds 2002a，McClain et al. 2003）。有机物累积量和氮吸收量均受水文条件的强烈影响，包括溪流大小、水滞留时间和捕获有机物的物理性质丰度等（Bilby 1981，Triska 1989，Valett et al. 1996，Peterson et al. 2001，Wollheim et al. 2001，Hall et al. 2002，Webster et al. 2003），因此，河底 C 储量与氮循环速率的正相关关系可能反映了相似的水文调控。

由于河流不是加积系统（aggrading system），河流生态系统大部分净氮损失量必然来自反硝化作用贡献。在北美 72 条小溪的系列 $^{15}NO_3$ 加富试验中，Mulholland 等（2008）发现 NO_3^-吸收速率变化幅度极大（0.01~1000 mg $N{\cdot}m^{-2}{\cdot}h^{-1}$）。纵观这一系列溪流同位素加富试验，24 h 内转化为 $^{15}N_2$ 的 $^{15}NO_3$ 添加量比例为 0~100%（Mulholland et al. 2008，2009）。单日试验中转化为 N_2 的 NO_3^-吸收量比例中值为 16%。由于反硝化作用需更长的时间尺度（被生物量同化的 NO_3^-必须矿化，并在转化为 N_2 前硝化）未被包含在这些估值中，这些直接测定值代表了反硝化作用速率的保守估算。该系列加富试验的 N_2O 产量很低，仅占 0.04%~5.6%的气态 ^{15}N 总损失量（Beaulieu et al. 2011）。虽然 N_2O 总产量随反硝化作用速率增加而增加，但 Beaulieu 等（2011）在 NO_3^-浓度变化幅度较大的系列溪流中未观测到 N_2O 产量组分随 N 输入量增加而增加。这些观测表明河流为完全反硝化作用提供了理想条件。

水文条件限制氮同化作用和反硝化作用。高流速（即高通量）的冲刷流能将大多数底栖藻类生物量冲走，使得底栖藻类和微生物很难从水体同化氮（Grimm and Fisher 1989）。河流生态系统氮滞留与输送容量不仅取决于生物吸收容量（受光照或外源碳有效性决定），还取决于氮转运时机。河流的暴雨径流输入氮分子向下游输送距离比基流时期入渗氮更远（Shields et al. 2008）。

2. 河流磷循环

全球河流每年向海洋输送约 21×10^{12} g P，几乎全部为颗粒态磷（Meybeck 1982，Ittekkot and Zhang 1989，Meybeck 1993）。仅 10%颗粒态磷具有生物有效性，其余颗粒

态磷与土壤矿物强烈结合（Meyer and Likens 1979，Ramirez and Rose 1992）。对于没有显著污水或肥料输入的河流，其水体无机态磷浓度非常低。有机质矿化释放的无机磷因被快速吸附或同化吸收而从水体去除（Meyer 1979，Meyer and Likens 1979，Meyer 1980）。

由于小型溪流水体无机 P 浓度非常低，使得评估其对生态系统代谢作用的重要性较深水水体系统困难。沉积在河流沉积物中的 P 对多数河流生物群落具有有效性，因此，P 对河流生产力和呼吸作用的限制可能要小于深水水体栖息地。由于大量无机 P 通过物理性吸附吸收，P 的涡流循环（spiraling）要比 N 涡流循环更难诠释（Demars 2008，Stutter et al. 2010）。与早期研究发现的美国 Hubbard 溪河谷溪流 P 吸收量主要受沉积物吸附和捕获驱动的结果（Meyer and Likens 1979）一致，溪流河道物理滞留区域（包括碎屑坝和缓流涡旋）的丰度解释了超过 90%的该河谷溪流 P 吸收量变异度（Warren et al. 2007）。生物 P 需求的变化也影响 P 吸收量。在美国田纳西州 Walker 支流试验溪流，植食无脊椎动物通过抑制藻类生产力降低了 P 吸收量（Mulholland et al. 1983），而秋季凋落物增加了粗颗粒态有机质的 P 吸收（Mulholland et al. 1985）。

8.4 河　　口

当大型河流到达入海口接近海平面时，流速减慢，其沉积物携带能力大幅降低。携带的悬浮颗粒物在河道和大陆架沉积。携带大量沉积物的河流（如美国密西西比河）可形成明显的三角洲。河道逐渐堵塞被沉积物分隔，形成支撑盐沼植被的广阔滩涂（图 8.31）。河流末端区域和滩涂受日潮汐影响。河口生态系统包括了潮感河道（即潮汐可上溯的最远上游河道）和毗邻海域（即河流淡水海向最大影响海域）。

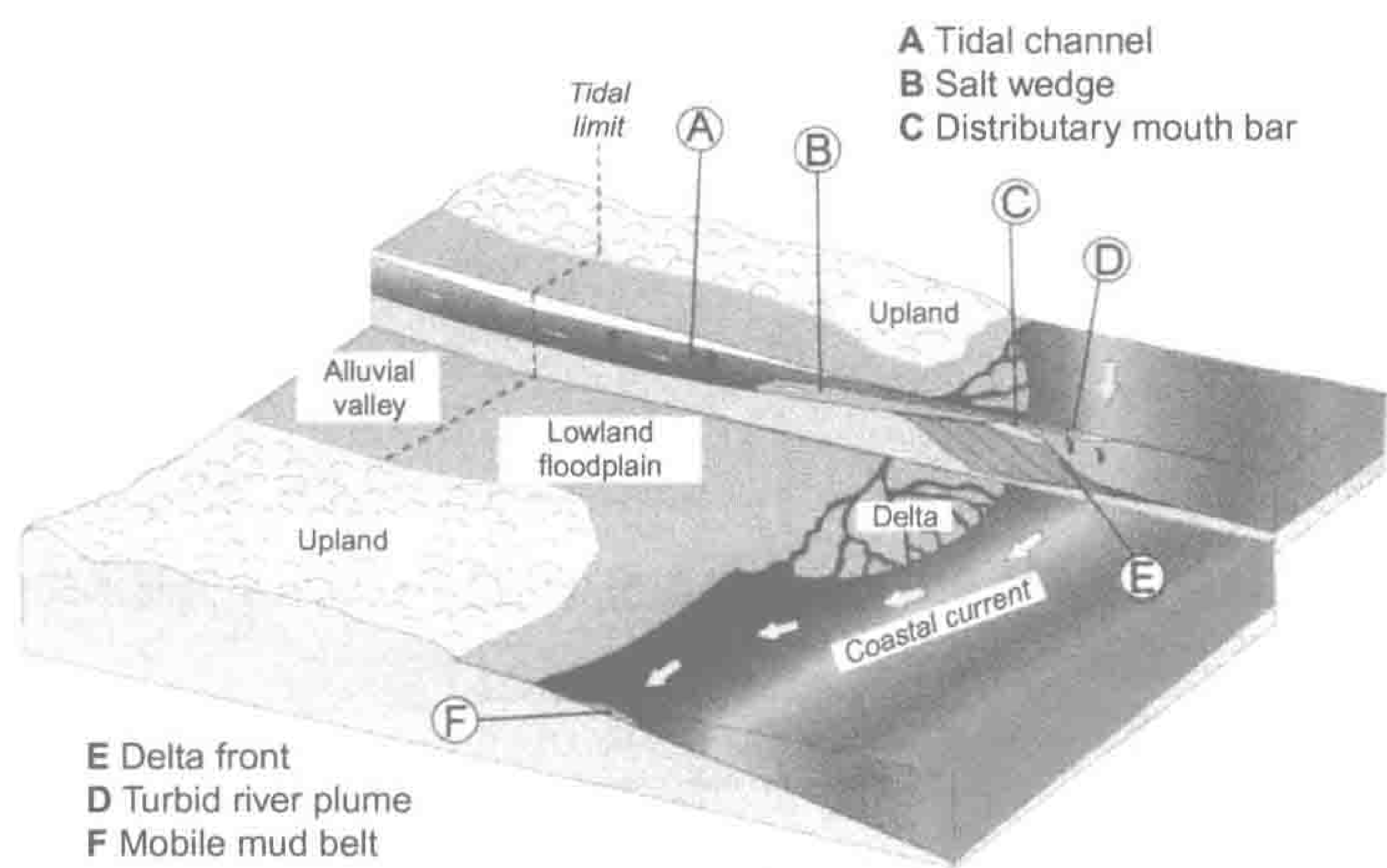


图 8.31　河口示意图。河口边界被定义为河道潮汐上溯最远区域到河流淡水影响海区。

来源：Bianchi and Allison（2009），美国科学院授权使用。

图中文字：Tidal channel：潮汐河道；Salt wedge：盐水楔；Distributary mouth bar：分流口沙坝；Delta front：三角洲前缘；Turbid river plume：浑浊流羽；Mobile mud belt：移动泥带；Tidal limit：潮感限；Upland：旱地；Alluvial valley：冲积河谷；Lowland floodplain：洼地冲积平原；Delta：三角洲；Coastal current：沿岸流。

河口也包括海岸线发育的滩涂。河口是混合区，存在从陆地向海洋强烈的盐度梯度。

河口是研究生物地球化学最具挑战的地球环境之一，河口内淡水和海水的湍流混合除形成盐度梯度外，还产生影响生物地球化学循环的温度、pH、氧化还原电位、元素浓度等剧烈变化。流量大>500L·s^{-1} 的水流定义为河流（表 8.7）。

表 8.7 来自于生态系统代谢估算文献汇总的溪流、河流和河口 GPP、R 和 NEP 估值

生态系统	GPP（g C·m^{-2}·d^{-1}）	R（g C·m^{-2}·d^{-1}）	NEP（g C·m^{-2}·d^{-1}）	全球 R（×10^{15} g C·yr^{-1}）	全球净异养（×10^{15} g C·yr^{-1}）
溪流（n=62）	0.73±0.14（0.02~5.62）	1.93±0.19（0.29~8.16）	−1.20±0.15（−5.86~2.51）	0.19	0.12
河流（n=37）	0.91±0.10（0.06~2.28）	1.53±0.15（0.20~3.54）	−0.66±0.11（−2.06~1.60）	0.16	0.07
河口（n=31）	3.14±0.41（0.72~10.4）	3.51±0.32（0.83~7.58）	−0.39±0.21（−2.98~2.86）	1.20	0.13

注：平均值±标准误差，括号内为最小值和最大值。

来源：Battin et al.（2009）

8.4.1 河口水收支与混合

来自河流的淡水与来自海洋的咸水在河口中心河道混合。如果河口混合充分，淡水向海水过渡是渐进的，就像水流向下游流淌。在多数情况下，入海淡水可能漂浮在高密度的海水"楔"之上，在河口大部分区域形成强烈的盐度垂直梯度（图 8.32）。在上述任何一种情况下，河口过渡区是一个快速的生物地球化学转化和高生产力区域（Burton 1988，Dagg et al. 2004）。相对于淡水，海水具有较高的 pH（约 8.1）、氧化还原电位（>+200 mV）和离子强度（总水溶态离子）（图 4.19，表 9.1）。淡水和海水混合作用使河水携带的水溶态腐殖质化合物发生快速沉淀。海水阳离子与腐殖质交换位点上的 H^+交换（第 4 章），使腐殖质发生絮凝并沉积于河口沉积物中（Sholkovitz 1976，Boyle et al. 1977）。

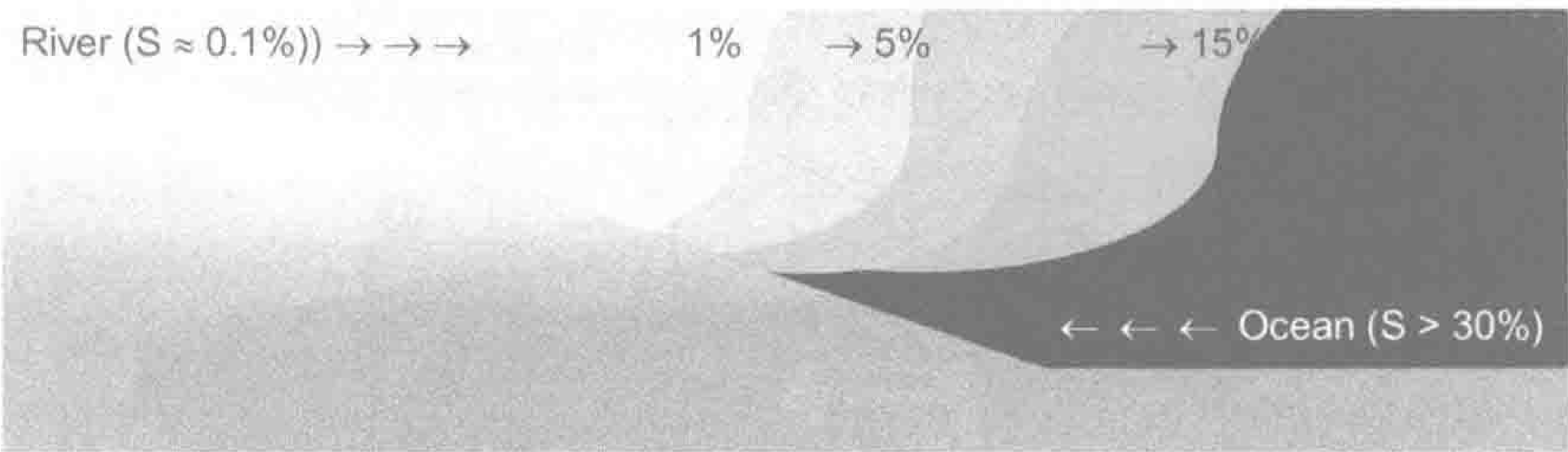


图 8.32 滨海河口典型盐度梯度示意图。河水与海水相互作用形成淡水至全海水的盐度梯度。高密度海水常形成盐楔沉于低盐度表层水羽之下。

图中文字：River：河流；Ocean：海洋。

虽然腐殖酸只占河水总 DOC 很少的一小部分，絮凝作用也使烃类和有机金属化合物"盐析"（salting out），在河口或距河口不远的区域沉积（Boyle et al. 1974，Sholkovitz 1976，Jickells 1998，Turner and Millward 2002，Blair and Aller 2012）。水溶性有机化合物的絮凝和大颗粒植物碎屑的沉降是河口沉积物重要的有机碳组成（Hedges et al. 1997，Blair and Aller 2012），很少有证据表明陆源有机质输出到大陆架之外的海洋沉积物中（Hedges and Parker 1976，Prahl et al. 1994，Hedges et al. 1997）。陆源有机质去除的结果

是，河口水体大多数有机碳是由非腐殖质物质组成，可能来自于河口及其盐沼湿地的净初级生产量（Fox 1983，Nixon et al. 1996）。

河口盐度梯度加强了水体热分层现象，将低盐度光照好的河口表层水与高盐度黑暗的底层水分开。正如湖泊一样，这一密度梯度使得表层水氧气充足、生产力高，而深层水体氧消耗速率大于扩散速率。与增加的养分输入一起，密度分层贡献了广泛发生的滨海缺氧区形成（Diaz and Rosenberg 2008，Conley et al. 2009a）。

8.4.2　河口碳循环

河口系统接受了来自河流大量的有机物补偿。尽管河口沿岸具有高生产力的植被（红树林和盐沼湿地），这些区域仍是净异养型的，这是因为其大多数代谢过程由来自河流、地下水，以及许多河口的城市污水输入的外源碳所维持（Odum and Hoskin 1958，Odum and Wilson 1962，Heip et al. 1995，Kemp et al. 1997，Gattuso et al. 1998，Cai 2003，Gazeau et al. 2004，Wang and Cai 2004）。大多数河口水体处于 CO_2 过饱和状态。Chen 和 Borges（2009）综合分析全球 32 个河口大气-水 CO_2 通量估值发现，仅有一个河口是净 CO_2 汇，其大气-水 CO_2 通量（FCO_2[①]）为 3.9 mol $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（Kone and Borges 2008）。其他河口的 FCO_2 范围为–3.6（芬兰 Bothnian 湾，Algesten et al. 2004）—76 mol $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（葡萄牙 Douro 湾，Frankignoulle et al. 1998）。基于变异巨大的已报道 FCO_2，以及河口内、红树林和盐沼湿地的空间不确定性（Borges 2005，Borges et al. 2005），Chen 和 Borges（2009）估计全球河口的向大气排放 CO_2 量约为 0.50×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$（图 8.33）。

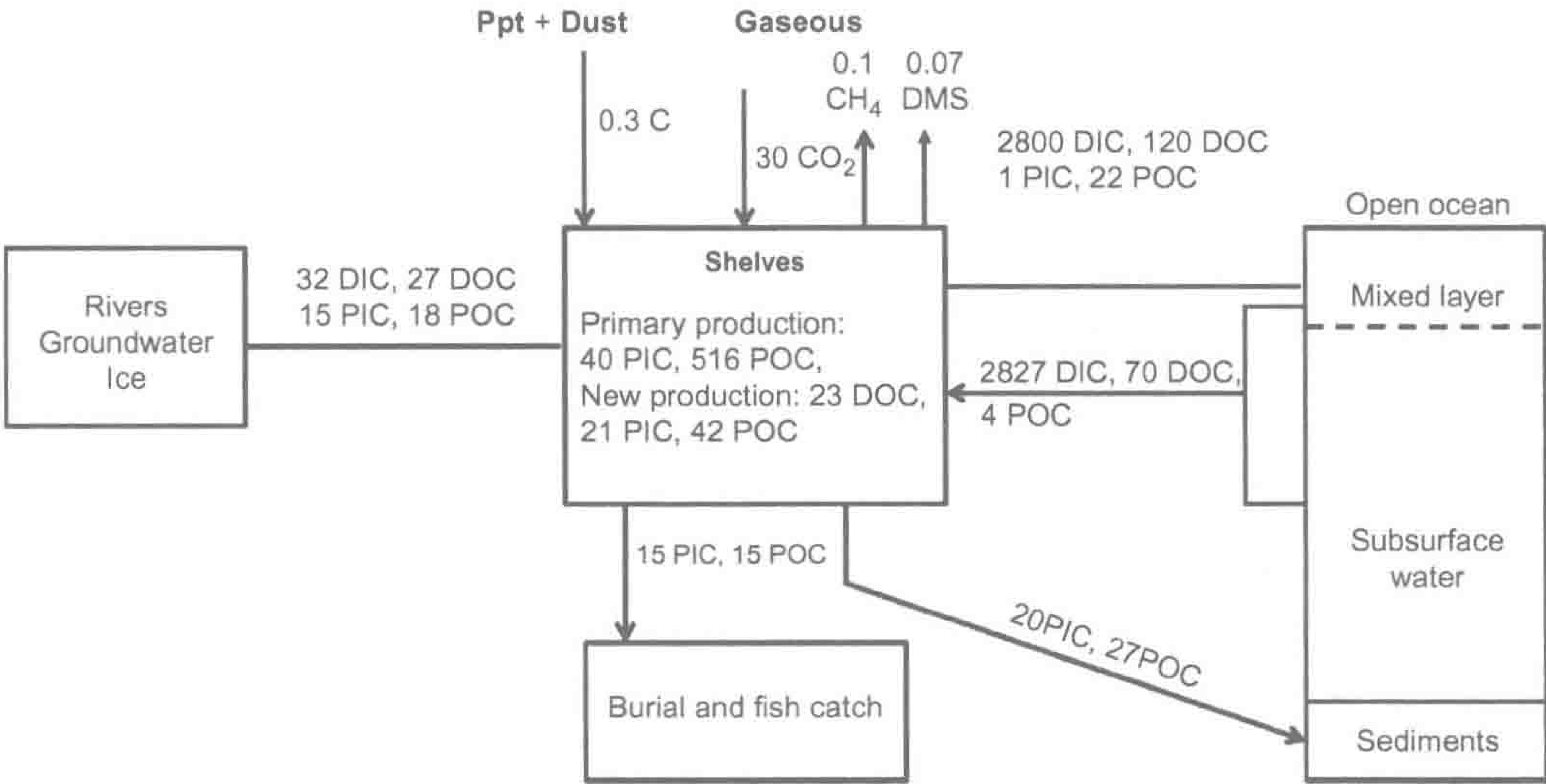


图 8.33　大陆架碳质量平衡（流量单位为 10^{12} mol $C \cdot yr^{-1}$）。

来源：Chen-Tung and Borges（2009）

图中文字：Dust：灰尘；Gaseous：气态；Shelves：大陆架；Primary production：初级生产量；New production：新生产量；Rivers：河流；Groundwater：地下水；Ice：冰川；Open ocean：远洋；Mixed layer：混合层；Subsurface water：次表层水；Sediments：沉积物；Burial and fish catch：埋藏和捕鱼量；DIC：水溶态无机碳；DOC：水溶态有机碳；PIC：颗粒态无机碳；POC：颗粒态有机碳。

---

① 按照惯例，FCO_2 为正值表明该生态系统是大气 CO_2 汇，FCO_2 为负值则表明该生态系统是大气 CO_2 的源。

基于 pCO_2 测定和质量平衡计算的证据表明，大陆架是大气 CO_2 的一个汇（Borges 2005，Chen and Borges 2009）。大陆架 FCO_2 年平均估值约为 1.1 mol $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$，全球大陆架面积为 26×10^6 km^2，则全球大陆架 CO_2 年吸收量约为 0.35×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$（Chen and Borges 2009）。由于滨海大陆架具有更大的空间面积，其 CO_2 吸收量超过了河口及其边缘盐沼湿地和红树林释放进入大气的 CO_2 量（表 8.8）。

表 8.8　远洋海域和主要滨海生态系统（包括河口和盐沼湿地）大气-水的 CO_2 通量

	表面面积（10^6km^2）	大气-水 CO_2 通量（mol $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$）	大气-水 CO_2 通量（Pg $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$）
60°~90°			
远洋海域海水	30.77	−0.75	−0.28
河口	0.4	46	0.22
大陆架	6.79	−1.88	−0.15
小计	37.96	−0.46	−0.21
30°~60°			
远洋海域海水	122.44	−1.4	−2.05
河口	0.29	46	0.16
非河口盐沼湿地	0.14	23.45	0.04
滨海上升流系统	0.24	1.09	0.003
大陆架	14.47	−1.74	−0.3
小计	137.58	−1.3	−2.15
30°N~30°S			
远洋海域海水	182.77	0.35	0.77
河口	0.25	16.83	0.05
滨海上升流系统	1.25	1.09	0.02
珊瑚礁	0.62	1.52	0.01
红树林	0.2	18.66	0.04
大陆架	1.35	1.74	0.03
小计	186.44	0.41	0.92
滨海海域	26	0.381	0.12
远洋海域	336	−0.388	−1.56
全球海洋	362	−0.331	−1.44

来源：Broges（2005），Springer 授权使用。

1. 河口初级生产量

氮被认为是导致水体富营养化的养分元素，如美国 Chesapeake 湾（Cooper and Brush 1991，Bronk et al. 1998，Boesch et al. 2001）、墨西哥湾（Turner and Rabalais 1994，Rabalais et al. 2002）、美国 Narragansett 湾（Nixon et al. 1995，Howarth and Marino 2006）、波罗的海（Conley et al. 2007，Conley et al. 2009a）和发展中国家的众多河口（图 8.34）。由于钼（固氮酶的关键辅因子）的有效性低，且钼吸收受硫酸盐干扰，河口系统固氮作用常受抑制（Howarth and Cole 1985，Cole et al. 1993，Marino et al. 2003）。

另一方面，河口水体高强度湍流（Howarth et al. 1995a，Paerl 1996）和高丰度植食性浮游动物（Marino et al. 2006）可能共同抑制了丝状光合细菌的生长，为淡水湖泊的常见固氮生物。在固氮作用受到抑制的同时，咸水丰富的硫酸盐抑制了河口沉积物 Fe

和 P 的结合，因此，有机磷一旦矿化很有可能会被释放到水体中（图 8.35，Caraco et al. 1990，Blomqvist et al. 2004，Jordan et al. 2008）。

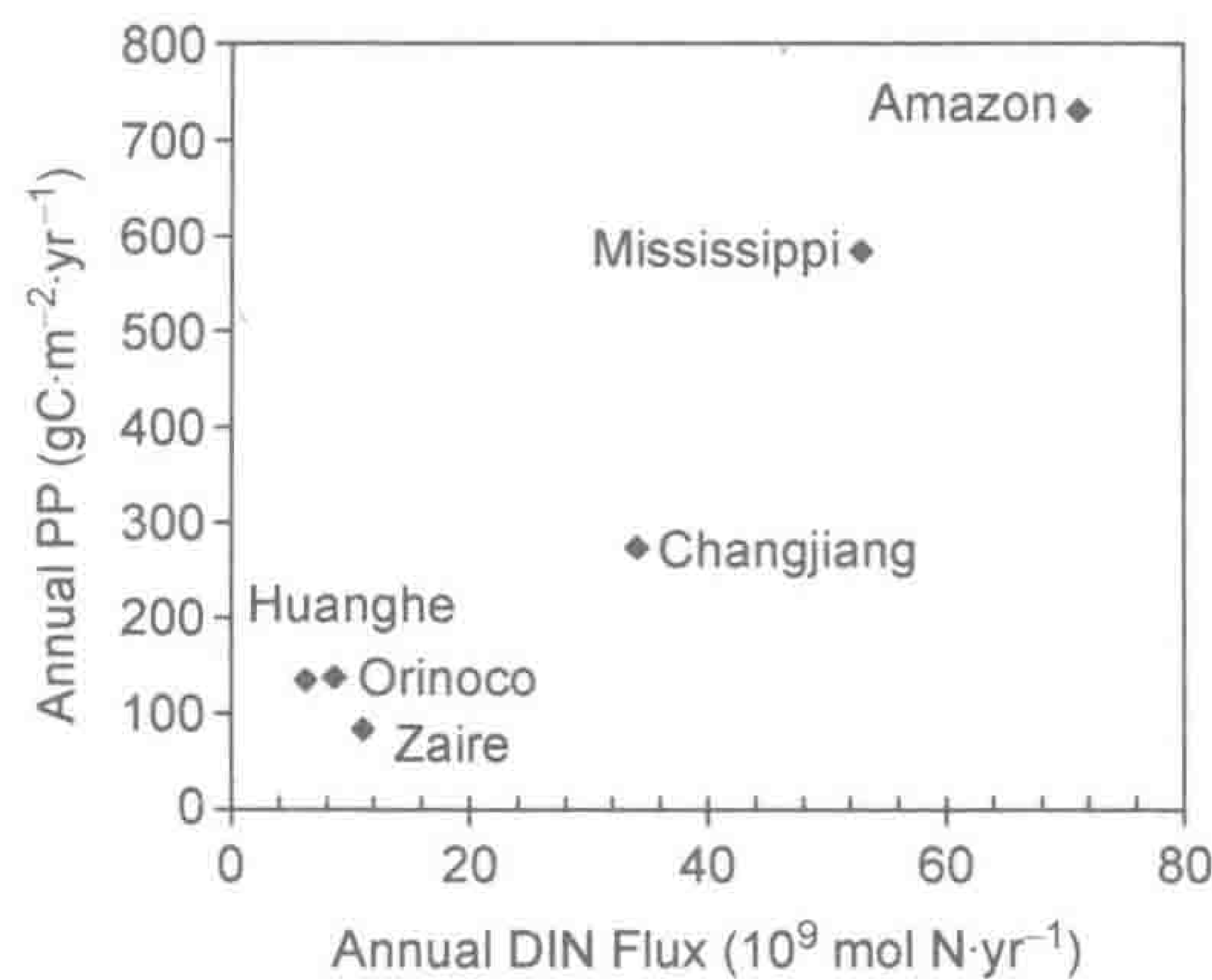


图 8.34　受主要河流影响的滨海大陆架水体初级生产量与河水 DIN（水溶态无机氮）通量的相关关系。
来源：Blomqvist et al.（2004）
图中文字：Annual PP：年初级生产量；Annual DIN Flux：水溶态无机氮年通量；Amazon：亚马孙河；Mississippi：密西西比河；Changjiang：长江；Huanghe：黄河；Orinoco：奥里诺科河；Zaire：扎伊尔河。

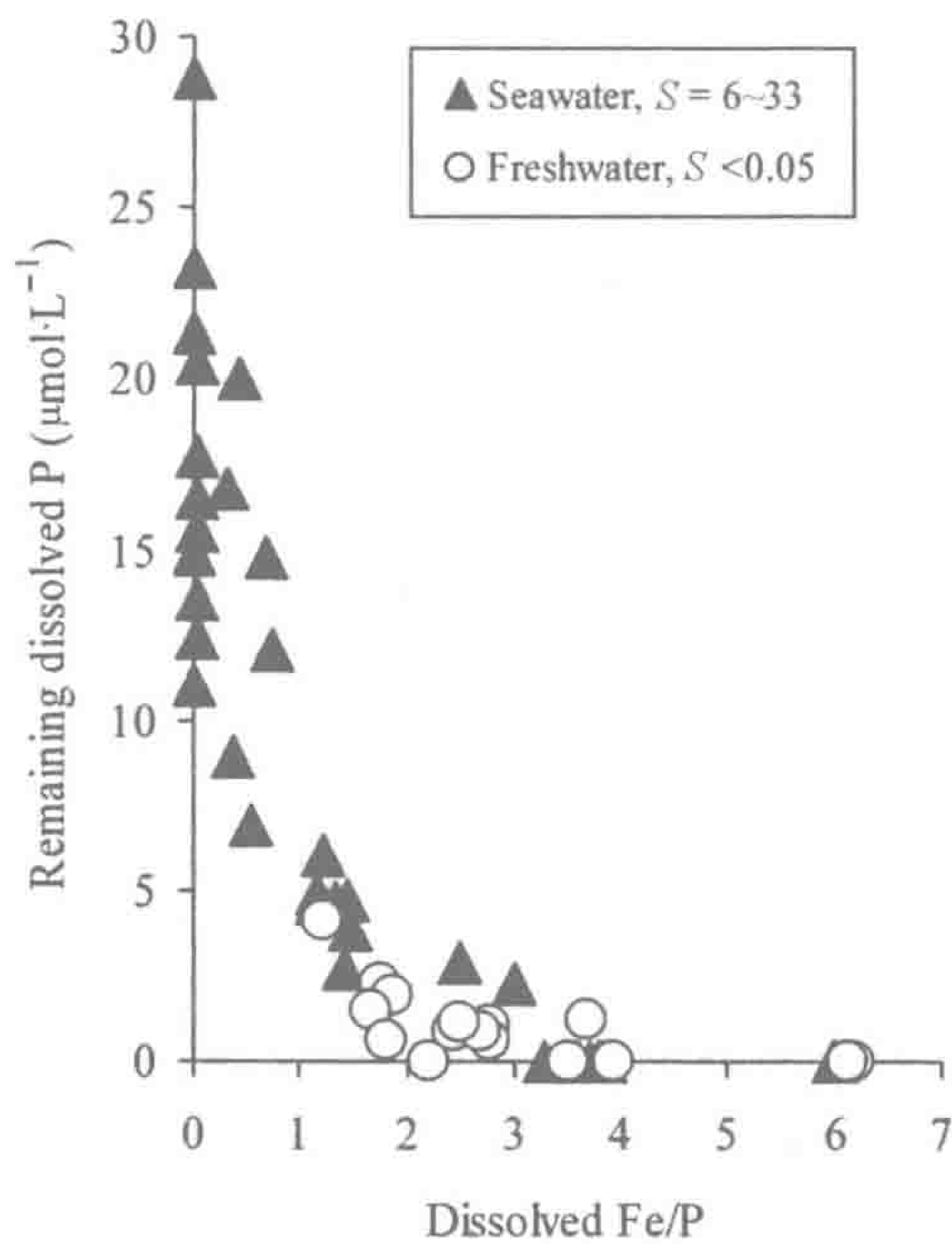


图 8.35　波罗的海西北部半咸水和邻近的瑞典 Malaren 淡水湖的缺氧水样氧化实验。不考虑盐度影响，氧化过程中溶液磷浓度受水溶态 Fe∶P 摩尔比影响。当 Fe∶P>2 时，溶液 P 浓度很小；而 Fe∶P<2 时，溶解态 P 的去除与溶液 Fe（II）比例相关。
来源：Blomqvist et al.（2004），美国海洋湖沼学会使用，保留所有权利。
图中文字：Remaining dissolved P：剩余溶解态磷浓度；Dissolved Fe/P：溶解态铁与磷摩尔比；Seawater：海水；Freshwater：淡水。

众多河口在其中盐度区的净初级生产力最高，这表明该区域具有最大的养分有效性和浮游植物丰度（Anderson 1986，Lohrenz et al. 1999，Dagg et al. 2004，Benner and Opsahl

2001）。在其他河口，水文混合作用阻碍了净初级生产量与保守性理化性质（如盐度）间的相关性（Powell et al. 1989）。

来自浮游植物生产力与周围盐沼湿地输入的有机碳，促进了河口水体的鱼类和贝类生长力。多少年来，从盐沼湿地输入开放水体的有机碳丰度贡献了较高的鱼类和贝类生产力。事实上，盐沼湿地有机碳损失量一般＞100 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$，而旱地有机碳损失量仅为 1~5 g $C \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（Nixon 1980，Schlesinger and Melack 1981）。然而，Haines（1977）认为该结果值得商榷，因为河口动物碳同位素比与米草（*Spartina*）不匹配。

应用硫和碳稳定同位素自然丰度，Peterson 等（Peterson et al. 1985，1986，Peterson and Howarth 1987）发现美国马萨诸塞州 Great Sippewissett 湿地和佐治亚州 Sapelo 岛湿地初级消费者的有机碳几乎均衡地来自米草和开放水体浮游植物生产量（图 8.36）。湿地食物网底层的贝类、蟹类、鱼类和虾类的碳及硫同位素比在两食物源之间。来自于旱地陆生植被的碳和盐沼土壤硫氧化细菌固定的碳对丰富的河口海洋生物贡献甚微。

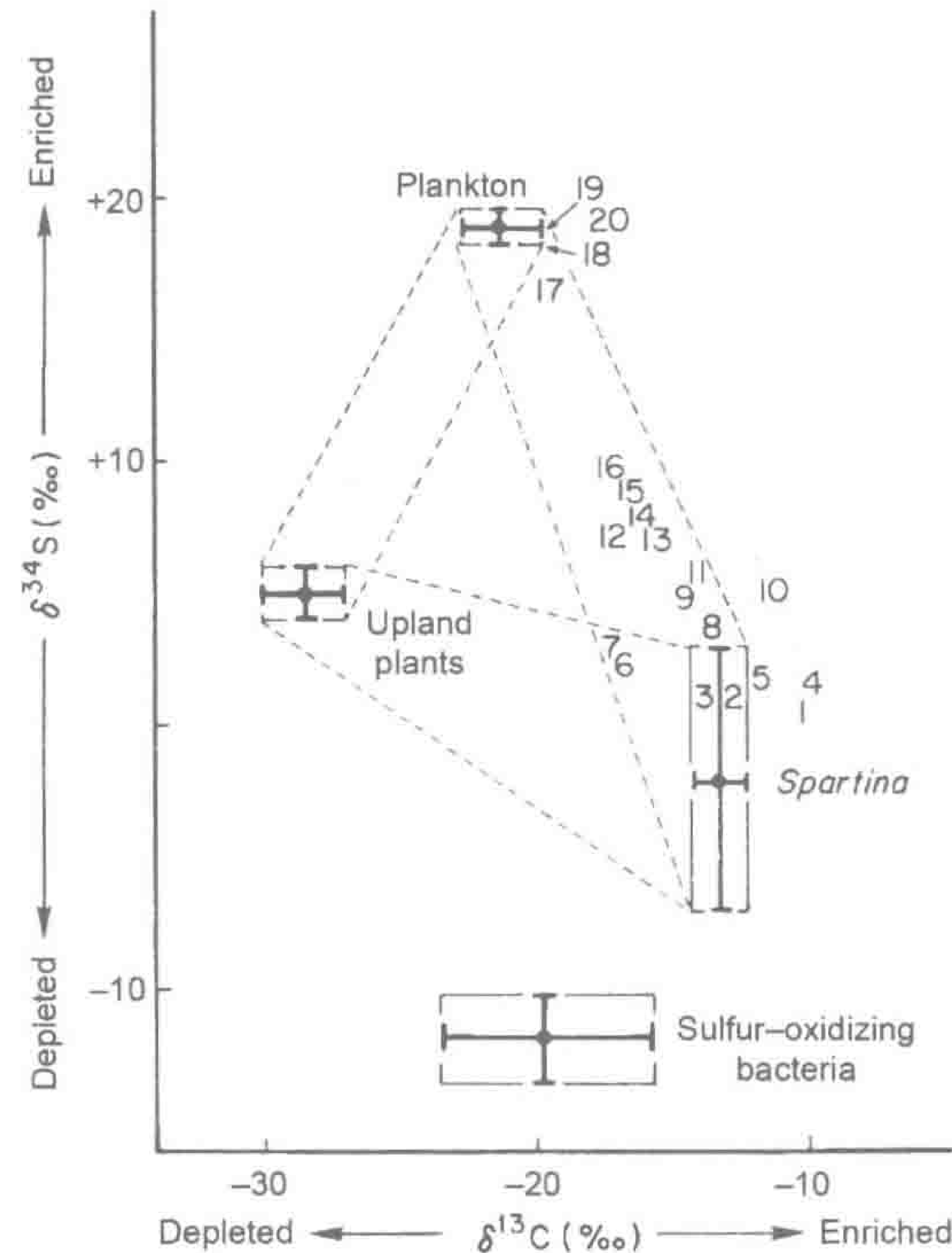


图 8.36 美国马萨诸塞州 Cape Cod 的 Great Sippewissett 盐沼湿地消费者 C 和 S 同位素比与旱地植物、浮游生物、盐沼米草和硫氧化菌的 C 及 S 同位素比的关系图。硫氧化菌同位素比完全不同于消费者，表明硫氧化菌不是河口高营养级生物的主要碳源。同样，陆地植物 C 同位素比比消费者的更加贫化，表明在该盐沼湿地外源碳重要性不及内源碳。消费者包括贝类、腹足类、虾类、蟹类和鱼类。每种消费者数据为 10~200 个体的混合样品，比目鱼（9 号）和箭鱼（19 号）除外。

来源：Peterson et al.（1986），美国生态学会授权使用。

图中文字：Depleted：贫化；Enriched：富集；Plankton：浮游生物；Upland plants：旱地植被；Spartina：米草；sulfur-oxidizing bacteria：硫氧化菌。

8.4.3 河口养分循环

针对河口氮收支已开展了大量的研究工作。大多数河水的有效氮（NO_3 和 NH_4）浓

度并不高，当河水流经滨海盐沼湿地时，这些形态氮被去除。实际上，陆生和盐沼植被的过滤作用非常高效，使得降雨氮输入成为河口中心水体氮收支的重要贡献者（Correll and Ford 1982）。然而，就像陆生态系统一样（第 6 章），维持河口生产力的氮不是来自新输入氮，而是来自于河口水体和沉积物有机氮的矿化作用及再循环利用（Stanley and Hobbie 1981）。

正如之前讨论的那样，河口固氮速率较低，大多数氮由大气沉降和河水径流输入。在海水 pH 和氧化还原电位下，河口水体硝化作用十分快速（Billen 1975，Capone et al. 1990）。硝化作用也在沉积物上层发生（Admiraal and Botermans 1989）。虽然水体 NO_3^- 可扩散进入沉积物被还原（Simon 1988，Law et al. 1991b），沉积物下部厌氧层的反硝化作用主要由来自上层沉积物的 NO_3^- 扩散维持（Seitzinger 1988，Kemp et al. 1990）。Seitzinger 等（1980，1984）发现美国罗德岛州 Narragansett 湾约 50%的有效态 NO_3^- 由河流径流输入，约 35%来自于河口内部矿化作用。反硝化作用的主要产物是 N_2。

在美国 Chesapeake 海湾，反硝化作用使水体底层 NO_3^- 的 $\delta^{15}N$ 富集（Horrigan et al. 1990）。当沉积物硝化作用速率较低时，NO_3^- 可能抑制反硝化作用速率，而更多的 NH_4^+ 残留促进了河口浮游植物的生长（Kemp et al. 1990）。暴雨和潮汐水流搅动河口沉积物，释放大量 NH_4^+ 进入水体（Simon 1989）。在沉积物碳储量很少的寡营养河口，反硝化作用并不重要。例如，Fulweiler 等（2007）发现在低生产力（和有机物沉积量少）时期，Narragansett 湾沉积物是水体的氮源（固氮作用）而非氮汇（反硝化作用）。

1. 河口磷循环

大多数河水为溶解态 CO_2 过饱和，来自于向下游迁移过程中有机物的降解。高浓度的水溶态 CO_2 和腐殖酸使河水呈弱酸性。在这样的条件下，磷与铁氢氧化物结合，与悬浮沉积物一起迁移（图 4.4，表 4.8，Eyre 1994）。当与 pH 较高的海水混合后，磷从这些矿物中解吸，成为河口水体的水溶态磷（Lebo 1991，Lebo and Sharp 1993，Berner and Rao 1994，Conley et al. 1995，Lin et al. 2012）。Seitzinger（1991）发现 Potomac 河口 pH 升高使磷从沉积物释放，刺激固氮蓝绿藻暴发，与磷污染湖泊藻类种群演替发生的景象相似（第 7 章）。一旦磷被释放，很难有效地被吸附到咸水沉积物中。在淡水沉积物中高效固定 PO_4^{3-} 的铁在咸水中则无效，Fe 被快速地形成 FeS_2（图 8.35，Blomqvist et al. 2004）。由于这两个原因，磷在河口水体通常比在淡水或海水中更有效。De Jonge 和 Villerius（1989）认为来自远洋海域的碳酸盐结合态磷进入河口与河水混合后被释放，碳酸盐在弱酸性的河口水体中溶解。

2. 河口沉积物厌氧代谢作用

由于河口沉积物富含有机质且常处于厌氧状态，海水含有高浓度 SO_4^{2-}，因此，河口沉积物具有较高的硫酸盐还原作用速率（第 7 章）。虽然硫酸盐还原作用的确切范围有些争议（Howes et al. 1984），不同的研究者认为在盐沼湿地和滨海沉积物有机物降解作用释放的 CO_2 中，超过一半与硫酸盐还原作用有关（Jorgensen 1982，Howarth 1984，Henrichs and Reeburgh 1987，Skyring 1987，King 1988，第 7 章）。产生的硫化物很少排放进入大气，因此，硫化物氧化作用可能为沉积物微生物提供了能量。硫酸盐还原作用的重要性取决于河口沉积物的铁浓度和氧化作用速率。当 Fe（Ⅲ）含量丰富或在氧化的根际或动物孔穴中持续不断再供应时，Fe 还原作用是厌氧代谢最普遍的形式（Gribsholt

et al. 2003，Hyun et al. 2009，Attri et al. 2011，Kostka et al. 2012）。

Bartlett 等（1987）在美国 Chesapeake 湾的 York 河河口一系列样点的研究发现，随盐度升高产甲烷作用呈梯度下降，这是由于来自海水的 SO_4^{2-}逐渐抑制产甲烷作用所致（图 8.37，Kelley et al. 1990）。Howes 等（1984）在美国马萨诸塞州 Sippewissett 盐沼湿地发现仅有 0.3%的沉积物总碳输入量经产甲烷作用损失。美国佐治亚州 Sapelo 岛河口的沉积物碳的甲烷损失量略高（King and Wiebe 1978），但全球盐沼湿地甲烷释放量仅贡献了很小的大气甲烷通量（第 11 章）。一些盐沼湿地土壤也可能是大气磷化氢（PH_3）的一个小排放源（Hou et al. 2011）。

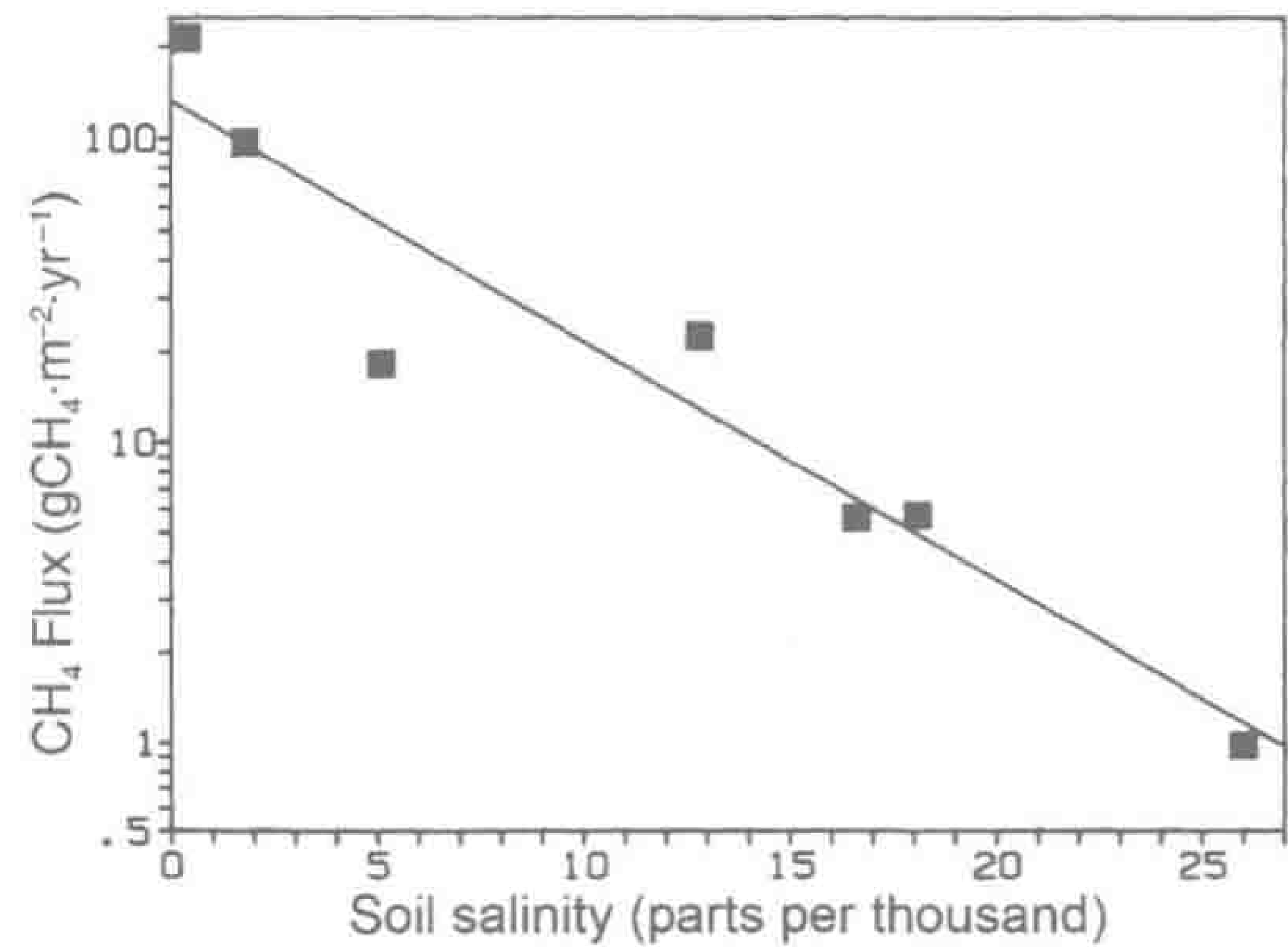


图 8.37　美国东南部三个盐沼湿地土壤平均盐度与甲烷年通量关系。
来源：Bartlett et al.（1987），Springer 授权使用。
图中文字：CH_4 Flux：甲烷通量；Soil salinity（parts per thousand）：土壤盐度（ppt）。

8.5　陆地水体的人类影响

通过水利设施（如防洪堤和水坝）建设和我们强烈的陆地表面改造（如湿地排水、暴雨排水管、人行道），人类已经从根本上改变了陆地和水生生态系统间的水文连接通径和时长。

8.5.1　水利设施

无论是农业生产还是居住用地，人类高强度地改变了土地利用方式，大大地减少了旱地土壤的水滞留时间，但构建水库则延长了水滞留时间（Changnon and Demissie 1996，Walsh et al. 2005）。总的来说，全球水利设施的大量增加使河流水滞留时间延长了三倍（Vörösmarty et al. 1997）。在改变水文流径的同时，人类活动大幅度地增加了河流的养分和沉积物输入，并极大地减少了沉积物向滨海的输出。世界上已经没有任何大河不受人类基础设施和废弃物的直接影响。

人类目前利用了 17%的全球河流径流量（Postel 2000，Jackson et al. 2001）。在众多干旱地区这一比例更高——美国西南部，人们利用了 76%的年径流量（Sabo et al. 2010）。在年水使用量超过年径流量的地方，地下水枯竭、小溪频繁干枯、河水流量下降、湖泊脱水（第 10 章）。人类用水最严重的影响是，曾经的大型水体迅速枯竭。西伯利亚咸海

（Aral Sea）和北非乍得湖（Lake Chad）就是两个曾经大湖的例子，由于提水灌溉，使水面萎缩至不到原有面积的 20%；随着蒸发浓缩，湖水盐度也不断增加（图 8.38）。同样的过程在全球发生，即提水量和集水区蒸散量增加，而河流和湖泊进水量降低。

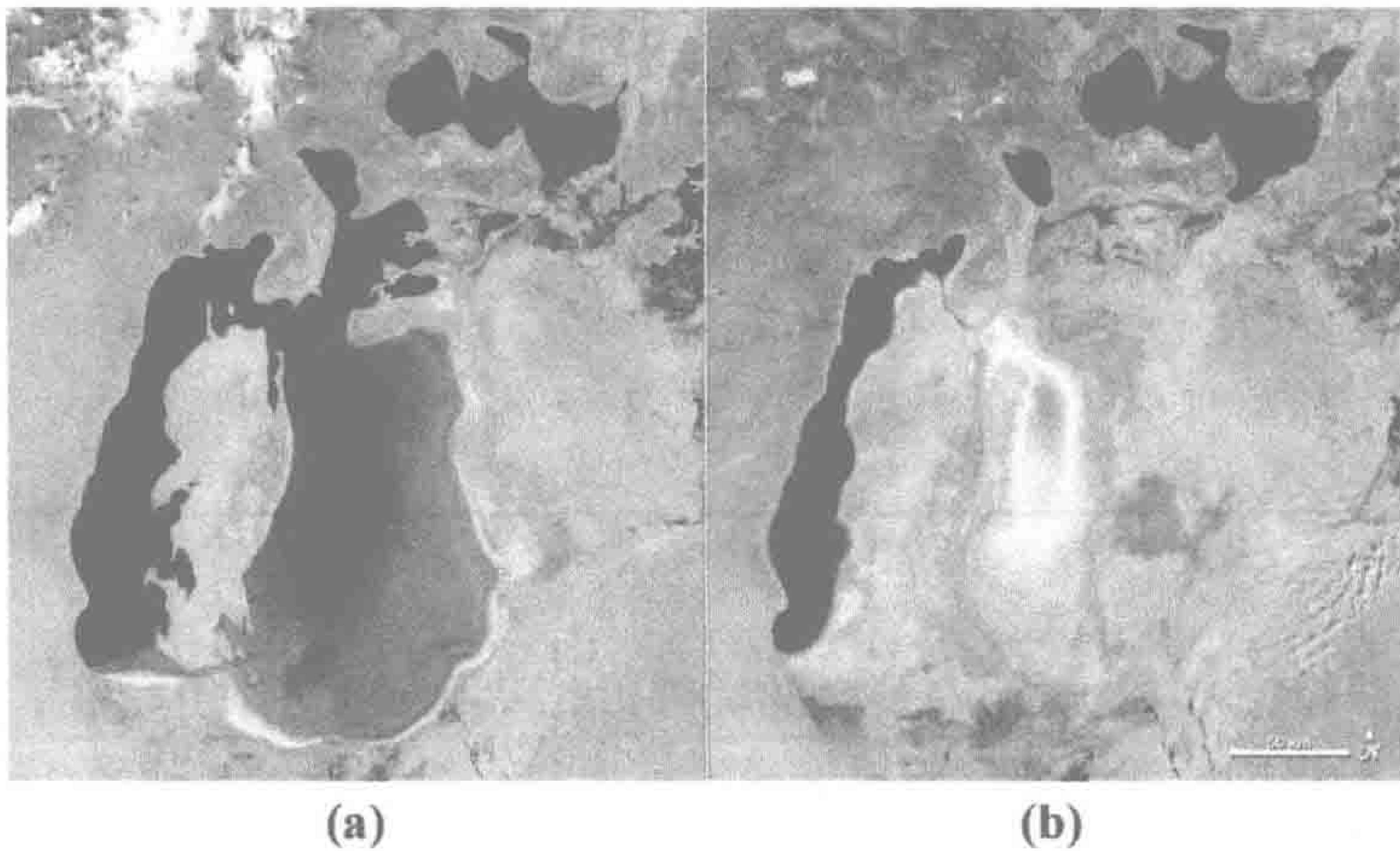


图 8.38　咸海（Aral Sea）2000 年（a）和 2009 年（b）的 NASA 卫星影像边界。由于集水区灌溉用水使河流年径流输入量小于年蒸发损失量，咸海不断萎缩、盐度增加，曾经的世界第四大湖泊——咸海现在成为此类终点湖的代表。

几千年以来，人类构筑水坝用于灌溉生产作物和保障长期供水。1950 年以来人造水坝数量和规模都显著增加，全球运行的大型水坝（高度＞15 m）共有 50 000 多个（图 8.39，Berga et al. 2006，Lehner et al. 2011）。总体而言，这些水坝将部分河段转变为水库，估计储存了约 7000~8300 km^3 的水（Vörösmarty et al. 2003，Chao et al. 2008），相当于地球所有天然淡水湖泊储水量的 10%（Gleick 2000）。Downing 等（2006）估计目前全球水库水面面积为 258 570 km^2（表 8.9）。

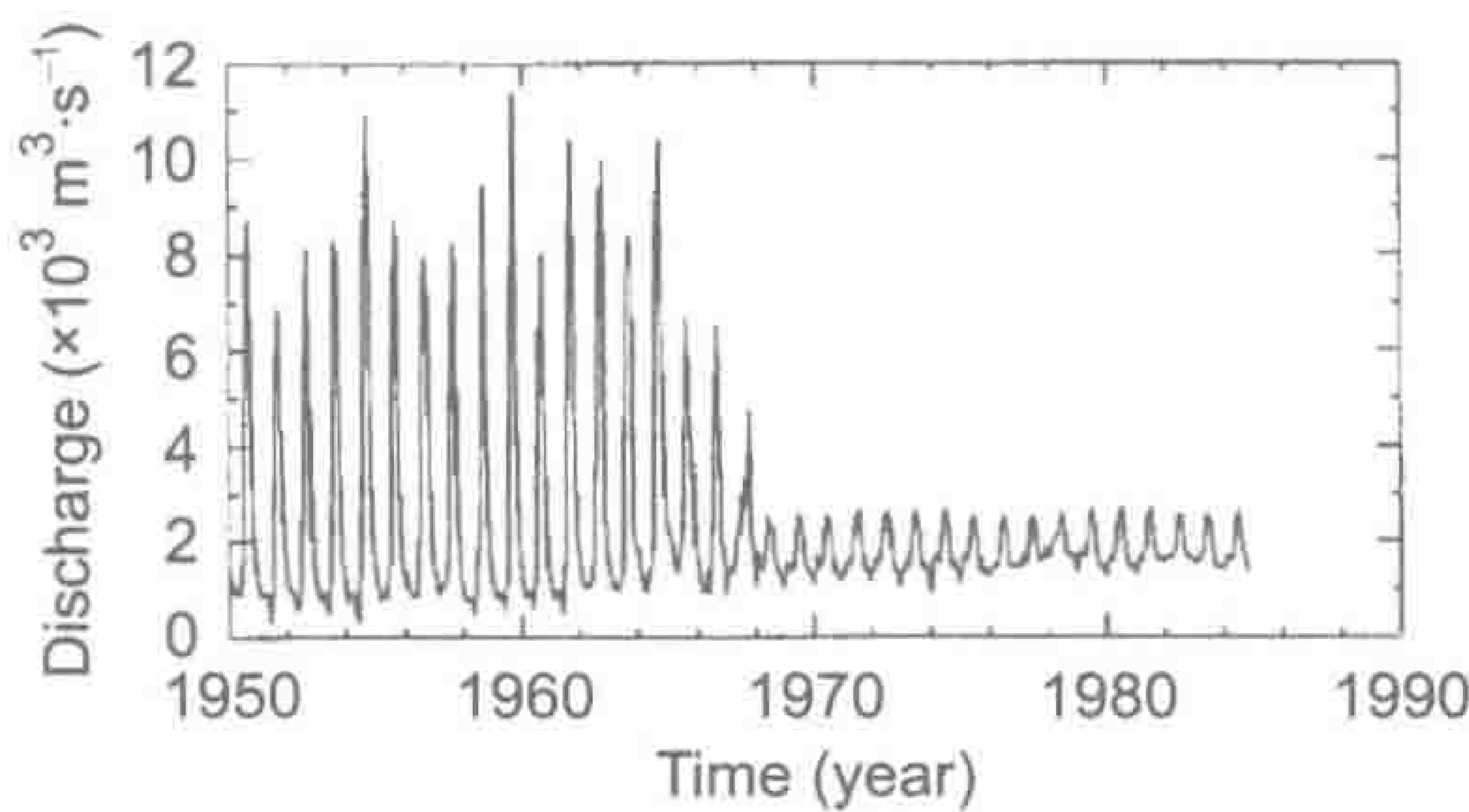


图 8.39　尼罗河阿斯旺大坝建设前后对河流径流的影响。径流记录点在大坝下。径流量趋于稳定，且不难判断出大坝建筑时间和纳赛尔湖（Lake Nasser）水库蓄水时间。尼罗河建坝后，整体流量降低、洪峰流量大幅度地削弱、低流量增加、自然水位曲线呈多月波动。

来源：Vörösmarty et al.（2004），美国地球物理联合会授权使用。

图中文字：Discharge：流量；Time（year）：时间（年）。

这一数量巨大的水库对全球碳循环的影响程度还不清楚，但是，非常清楚的是作为碳源的水库替代了作为碳汇的陆地生态系统。新建水库淹没了大量的陆地植被，当被淹有机物分解时，产生较高的 CO_2 和 CH_4 排放量（St Louis et al. 2000，Downing et al. 2008）。

表 8.9　大型和小型水库全球总面积估算

面积范围（km^2）		水库数量	水库平均面积（km^2）	水库总面积（km^2）	d_L（每 10^6km^2 水库数）
最小	最大				
0.01	0.1	444 800	0.027	12 040	2 965
0.1	1	60 740	0.271	16 430	405
1	10	8 295	2.71	22 440	55.3
10	100	1 133	27.1	30 640	7.55
100	1 000	157	271	41 850	1.05
1 000	10 000	21	2 706	57 140	0.14
10 000	100 000	3	27 060	78 030	0.02
所有水库		515 149	0.502	258 570	

来源：Downing et al.（2008），美国地球物理协会授权使用。

相反，水库在减轻氮污染方面具有显著的优势，水库为反硝化作用提供了有利条件（即厌氧、富碳沉积物接受高氮浓度的地表径流）而具有很高的氮去除率（Harrison et al. 2005）。

水库拦截超过 40%的全球河流径流量（Vörösmarty et al. 2003），50%以上的大型河流系统受水坝影响（Nilsson et al. 2005，Lehner et al. 2011）。水坝极大地改变了河流径流的时间特征和大小幅度。在多数情况下，水坝减少了全年的径流（图 8.39），大幅度地减少了河流与其洪泛区的水文交换频率和强度。水电水坝在夏季最炎热的几天，每天几次开闸泄洪，即所谓的“水文峰”操作，如此频繁的冲刷水流降低了下游的生物学活性。

由于河流流量调节，使许多河流三角洲的沉积物（泥沙）输入量急剧减少（Syvitski et al. 2005，Day et al. 2007，Syvitski and Saito 2007）。许多主要河流三角洲正以数倍于全球海平面上升的速度在下沉（Syvitski et al. 2009）。三角洲下沉和海平面上升是一个糟糕的组合，即使没有海平面上升，风暴潮淹没的大面积低海拔三角洲面积也在不断增加。河口边缘盐沼植被的分布是沉积物累积速率与海岸下沉速率或海平面变化之间的动态平衡结果（Kirwan and Murray 2007，Langley et al. 2009b，Kirwan and Blum 2011）。随着沉积物的累积，侵蚀量和有机物氧化作用增加，减缓了进一步的沉积物累积。

相反，当海平面上升时，沉积物会频繁地被淹没，使沉积物沉积和泥炭累积速率增加。在美国墨西哥湾沿岸，泥沙沉积速率小于海岸沉降速率，导致大量盐沼湿地丧失（DeLaune et al. 1983，Baumann et al. 1984）。海岸防护湿地的损失被认为是2005年Katrina飓风引发大规模洪涝的关键原因（Tornqvist et al. 2008）。目前模型预测认为，到 2080年，5%~20%的滨海湿地将因为海岸下沉和海平面上升而损失（Nicholls 2004）。

由于拦截和滞留了大部分河流沉积物，水库也有效地滞留了矿物元素。水坝显著地降低陆源 Fe、P 和 Si 的输出。例如，当埃及尼罗河阿斯旺大坝建成时，尼罗河口氮和磷输入量急剧减少（表 8.10）、鱼虾数量降低 80%（Nixon 2003）。随着开罗和亚历山大港的城市发展，大量污水氮和磷进入尼罗河，约 15 年后河口区渔业得以恢复（表 8.10）。上游水库生产力扣留和滞留了大量的 Si 进入沉积物中，减少了滨海水体的 Si 输入量（Teodoru and Wehrli 2005，Humborg et al. 2006）。水坝建成后尼罗河河口水体硅藻不是优势物种，这可能是因为城市废水输入无法满足原河流输送的 Si 通量。在众多滨海水

体，伴随着滨海城市污染物输入，Si 输入量减少导致 N∶Si 或 P∶Si 元素比值增加，有利于有害藻类的生长并超越硅藻（Howarth et al. 2011）。

表 8.10 开罗和亚历山大城市人口和埃及城市总人口的潜在 P、N 排放量与尼罗河养分通量估值

	×10³t·yr⁻¹	
	P	N
尼罗河		
阿斯旺大坝建造前		
水溶态	3.2	6.7
沉积物	4~8	?
合计	7~11	6.7
阿斯旺大坝建成后		
水溶态	0.03	0.2
沉积物	0	0
合计	0.03	0.2
人类废弃物排放量		
开罗和亚历山大的污水排放量		
1965	4.4	21
1985	8.9	55
1995	12.6	87
开罗和亚历山大污水中的 N、P 潜在排放量 [a]		
1965	1.1	5
1985	3.6	22
1995	9.5	65
埃及城市总人口的 N、P 潜在排放量 [b]		
1965	2.4	12
1985	6.7	41
1995	15.8	108

a. 假设在 1965 年、1985 年和 1995 年纳入公共排污系统的人口比例分别为 25%、40%和 70%。1965 年估值不确定。
b. 根据开罗和亚历山大推算，假设 1965 年、1985 年和 1995 年城市人口分别占总人口的 45%、54%和 65%。
来源：Nixon（2003），Springer 授权使用。

8.5.2 富营养化

人类活动大幅度增加了生物圈氮和磷含量，导致众多陆地和滨海水体快速“人为富营养化”（Vitousek et al. 1997，Diaz and Rosenberg 2008，Galloway et al. 2008，Rabalais et al. 2009，Childers et al. 2011，Schipanski and Bennett 2012）。污水处理水平的提高和含磷清洁剂的禁用已经减少了许多淡水水体的 P 输入量，有复合证据表明，当污染得以控制时，人为富营养化可被逆转。部分湖泊在养分输入减少时，其藻类生产力快速下降（Edmondson and Lehman 1981，Jeppesen et al. 2005，Kronvang et al. 2005），而其他生态系统的响应较小（Jeppesen et al. 2005，Kemp et al. 2009）。

人为富营养化的许多湖泊沉积物含有大量的“遗产磷”，在一定程度上该部分磷易被矿化释放进入湖面温水层（epilimnion），成为富营养化逆转的主要限制因素（Martin et al. 2011）。此外，来自酸雨或海水入侵持续输入的硫酸盐，通过内部富营养化作用抑制

湖泊水体磷水平的下降（Caraco et al. 1989，Smolders et al. 2006）。在富硫还原条件下，大多数 Fe 以 FeS_x 存在，仅留很少的氧化态 Fe 在湖泊沉积物中吸附 P，因此，磷的“铁陷阱”效应减弱（Blomqvist et al. 2004）。

或许因为河流初级生产力不太可能受养分限制（Dodds et al. 2002），文献中河流富营养化报道较少，不及湖泊或滨海水体富营养化研究（Hilton et al. 2006）。目前普遍认为河流养分输入量的增加（Green et al. 2004，Boyer et al. 2006，Alexander et al. 2008，Howarth et al. 2012）与滨海富营养化显著相关。然而，在光照充足和有限扰动的河流中，人为源养分输入可引起藻类水华（Peterson 1985，Hilton et al. 2006）。在被遮荫的溪流中，养分输入可能加速粗颗粒态有机物（CPOM）降解作用（Benstead et al. 2009，Woodward et al. 2012），通过降低 CPOM 的 C∶N 和 C∶P 比值可增加无脊椎消费者的 C 消耗量（Cross et al. 2007）。在外源 DOC 浓度很高的河段，养分输入可能直接促进异养活性，可加剧和扩展河流缺氧问题（Mallin et al. 2006）。

污染河口管理存在众多争议。一些研究者认为河口环境的改善直接与流入径流养分减少措施有关（Boesch 2002，Howarth and Marino 2006，Smith and Schindler 2009）。其他研究者则认为河口系统在减排措施前氮输入的滞留量和系统内氮的再循环利用，意味着减少氮新输入的努力不一定产生即时的水质改善效果（Kunishi 1988，Van Cappellen and Ingall 1994）。一些研究者则认为由于磷的历史输入，使受长期人类影响的河口表现为氮限制型系统。

关于最受哪一个元素限制和应该优先控制哪些养分的争论与控制湖泊氮或磷输入相对重要性争论一样（Schindler et al. 2008，Conley et al. 2009b，Lewis et al. 2011）。事实上，两种元素都会增强富营养化作用，加剧水体缺氧时长和范围。同时，缺氧条件提高沉积物磷的再生速率，为富营养化提供正反馈（Van Cappellen and Ingall 1994，Vahtera et al. 2007）。由于磷不易被去除，磷输入的影响要比氮输入更长久；然而，增加氮输入对河口浮游植物生长具有更为即时的影响（Conley et al. 2009b）。

8.5.3 全球气候变化

人类活动对陆地水体高强度的直接影响使得对淡水水体气候变化影响的检测和预测变得困难（Vörösmarty et al. 2000，Barnett et al. 2008，Milly et al. 2008，Arrigoni et al. 2010，Wang and Hejazi 2011）。在极少数 CO_2 浓度低、养分丰富的淡水水体中，大气 CO_2 浓度的升高可增加水体 DIC 浓度和刺激提高生产力（Schippers et al. 2004）。然而，大多数湖泊、河流和河口水体已经处于 CO_2 过饱和状态。在这些生态系统中，大气 CO_2 浓度升高可能增强水体 CO_2 逃逸速率，但不可能根本性地改变水生生物地球化学。大气 CO_2 浓度升高引起的全球变暖对淡水水体的水和养分收支具有更大的影响。

气候变暖预计产生更快的水文循环，在地球大部分地区蒸散作用和降水增强，但土壤水分和地表径流的影响尚不明确（第 10 章）。气候模型预测在 21 世纪中叶气候变暖将增加 10%~40%的地表径流（Milly et al. 2005），在众多地区这一增量的大部分将发生在极端的季节性降水事件时期（Milly et al. 2002，Palmer and Ralsanen 2002）。因此，有点矛盾的是气候变化预期同时加剧许多地区的干旱和洪涝严重性，这是因为增强的暴雨径流快速地从陆地景观流失，流向终点湖泊和河口。在赤道到亚热带地区，哈德里

（Hadley）环流圈的增强（第 3 章）预期导致干旱纬度带向极地方向扩张（Held and Soden 2006，Lu et al. 2007），这会加剧北美沙漠西南部和贯穿欧洲的地中海地区人口的用水短缺（Beniston et al. 2007，Seager et al. 2007）。

美国本土 20 世纪的降水量和至少 1940 年以来的溪流径流量呈长期增加趋势（Karl and Knight 1998，Lins and Slack 1999，McCabe and Wolock 2002，Groisman et al. 2004，Krakauer and Fung 2008）。这些变化格局主要来自美国东部数据，而太平洋西北沿岸地区的监测溪流以下降或没有变化为主（Luce and Holden 2009）。这些变化不能仅仅归因于气候变化，在某些地区，灌溉、筑坝和城市化对径流模式的影响比气候变化更大（Arrigoni et al. 2010，Schilling et al. 2010）。一般来说，流域溪流径流量的增量与其人口密度和城镇或农业用地量百分比成比例。溪流径流量下降量与水库容量和灌溉区面积成比例（Wang and Hejazi 2011）。通过分析这些直接影响发现，气候变化对历史溪流的主要影响为年径流量的增加（图 8.40，Wang and Hejazi 2011）。

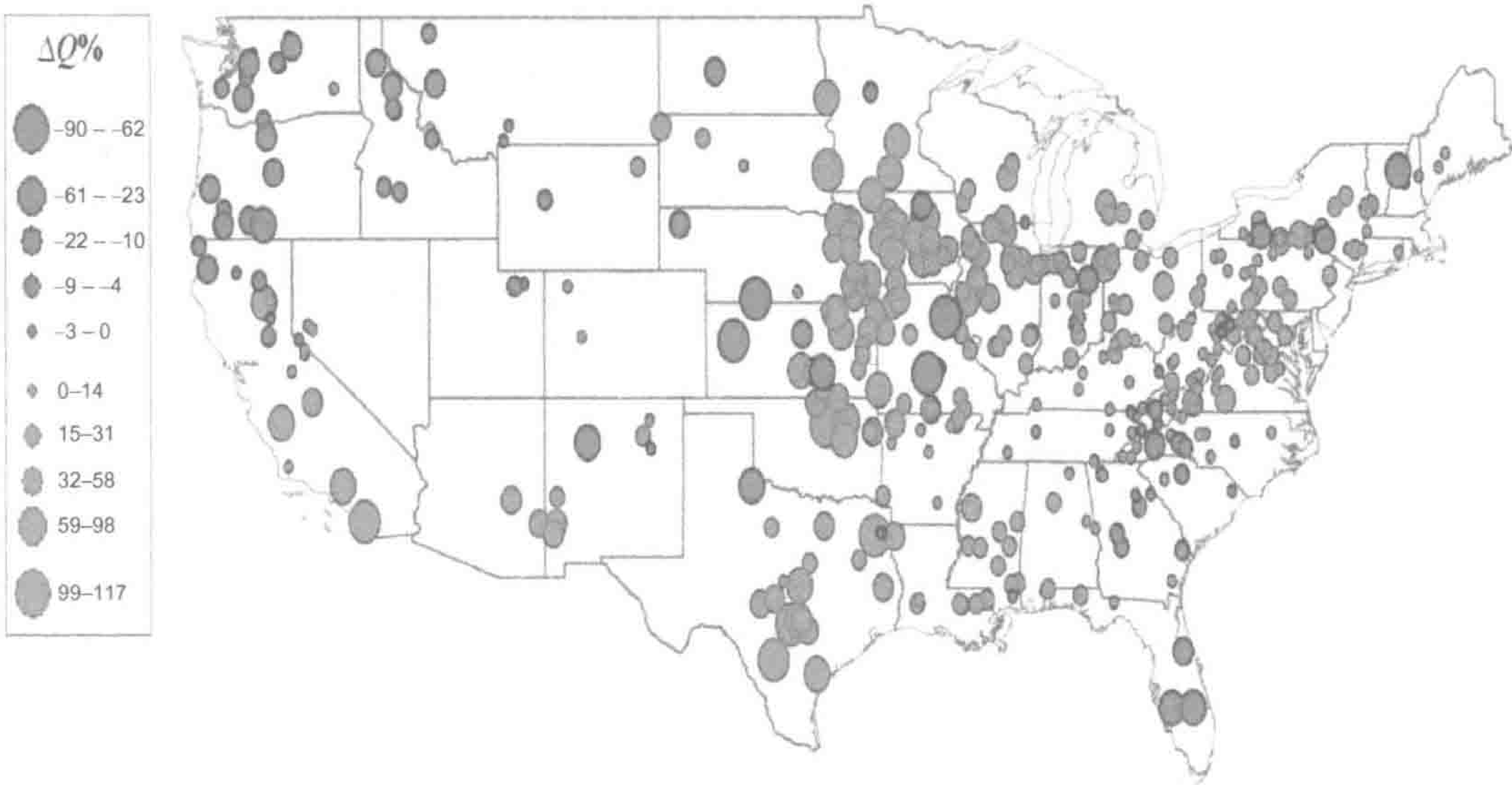


图 8.40 美国 413 个流域 1948~1970 年和 1971~2003 年间溪流径流量变化（$\Delta Q\%$）的空间分布。
来源：Wang and Hejazi（2011），美国地球物理联合会授权使用。

由于河流生物群落对过量养分通化能力有限，频繁暴雨事件可能在河流洪峰期间输入更大量的污染物（Kaushal et al. 2008）。暴雨期间脉冲性增加的养分输入量可能加剧淡水水体和滨海水体的富营养化问题（Paerl et al. 2001）。高温和养分高输入可能加剧已广泛存在的河流和河口夏季缺氧问题。

气温上升使结冰湖泊和河流的结冰期延迟，同时使解冻期提前，提前河流融雪洪峰时间和增加冰川与永久性冻土融水对河流的贡献（Magnuson et al. 1997，Peterson et al. 2002，Barnett et al. 2005）。在过去 50 年，许多北温带湖泊结冰期缩短（图 8.41，Magnuson et al. 2000，Benson et al. 2012）。无冰期延长和大气温度上升会延长北温带湖泊水体的热分层时间，湖泊生产力预期将得以提高（Carpenter et al. 1992）。

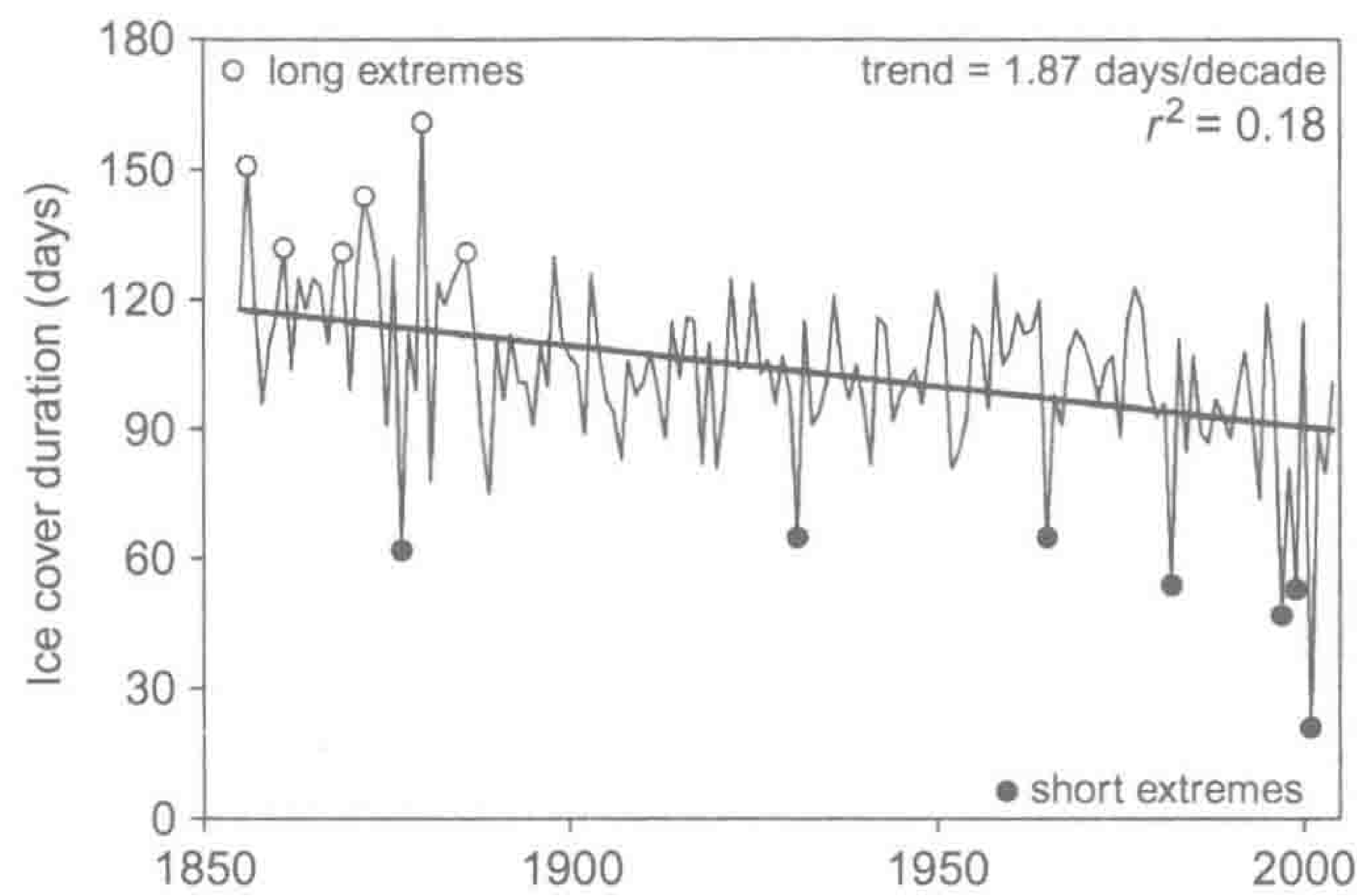


图 8.41 美国威斯康星州 Mendota 湖 1855~1856 年至 2004~2005 年冬季结冰期时长和极端值。在 150 年中记录了 6 个极短和极长的冬天结冰期（平均 25 年一遇），分别用实心或空心圆标记。

来源：Bensont et al.（2012），Springer 授权使用。

图中文字：Ice cover duration（days）：结冰期/d；long extremes：极长年份；short extremes：极短年份；trend：趋势；decade：十年。

这一预测的一个主要不确定性是，因气候变化或其他人类活动引起的淡水水体 DOC 输入量变化（Freeman et al. 2004）将怎样潜在地抑制生长期延长后的生产力。在许多融雪补给的干旱区河流，缩小的提前融雪水流可能导致年径流量和河流网络空间范围的大幅缩小。

最后，海平面上升、滨海沉积物累积量下降和干旱诱发的海水入侵将使海水-淡水交错界面向陆地推进（第 7 章）。

8.6 小　　结

淡水生态系统与周围的陆地生态系统生物地球化学过程紧密相连。输水量和淡水化学性质主要决定于土壤性质、植被和集水区水文特征等。大多数陆地水生生态系统是异养型的，呼吸作用远超净初级生产量。在淡水流动过程中，养分从水体移出，以有机和无机形态扣留在沉积物中，氮则可以气态产物输出。

由于大多数陆地水体是水文相连的，从最小的水源地溪流，经河流和湖泊，最后到达河口或终点湖，它们的全球重要性需要进行整体考虑。虽然陆地水体仅占很小比例的陆地表面积和很小部分的地球液态水总体积，然而淡水生态系统进行的相对高速碳和养分转化作用使其在全球养分循环中的重要性远大于其地表面积。总的来说，陆地水体每年接受来自陆地生态系统 2.7×10^{12} g C 和 118×10^{12} g N，陆地水体生物群落呼吸作用消耗 40%的外源碳并储存 20%的外源碳，反硝化作用损失或储存 60%的氮（Cole et al. 2007，Galloway et al. 2004，Aufdenkampe et al. 2011，图 8.42）。水库可能同时增加了这两种元素的储存量和去除量（St Louis et al. 2000，Downing et al. 2008，Harrison et al. 2009，Heathcote and Downing 2012）。

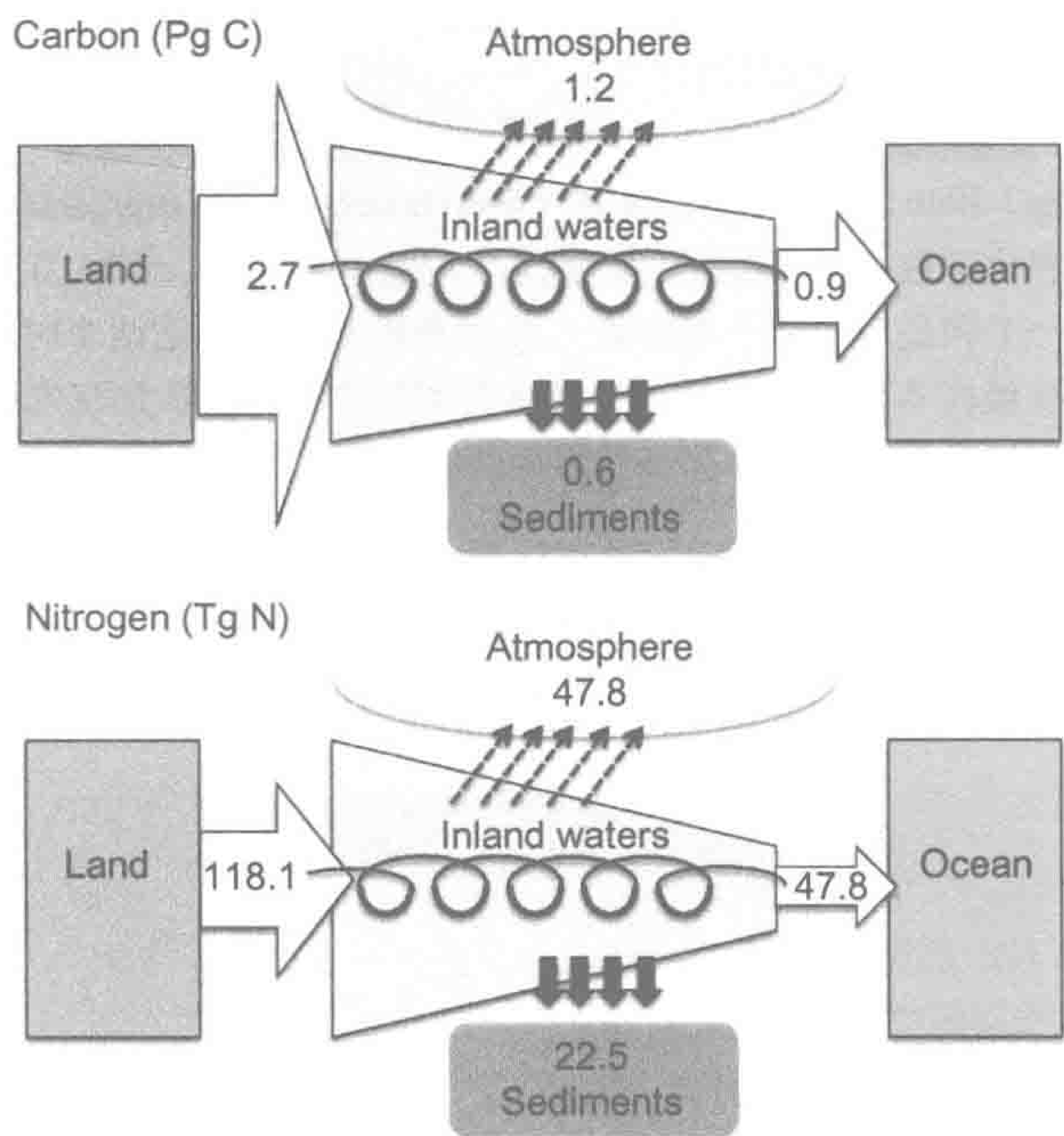


图 8.42　陆地水体对全球碳和氮循环的累积效应。河流和湖泊向大气输送的碳和氮量与其向海洋的输送量相近，表明淡水水体这些元素的生物过程与物理传输是同等重要的。

来源：碳循环数据来自 Cole（2007）和 Aufdenkampe et al.（2011），氮循环数据来自 Galloway et al.（2004）。

图中文字：Carbon（Pg C）：碳（× 10^{15} g C）；Nitrogen（Tg N）：氮（× 10^{12} g N）；Atmosphere：大气；Inland waters：陆地水体；Sediments：沉积物；Land：陆地；Ocean：海洋。

通过调节流量和改变水溶态及悬浮态物质输送，人类对全球陆地水体产生巨大影响。主要河流入海口（河口）淡水和海水相互混合。随着 pH、氧化还原电位和盐度的变化，河水向河口输入高浓度有效态 N 和 P，提高滨海生态系统净初级生产量。尽管养分在盐沼湿地和河口沉积物中暂时滞留，河流水流是其河口和滨海海区养分的一个净来源。我们应该明白，河流是海洋生物地球化学元素全球收支的一个重要养分来源。

推荐阅读

Allan, J. D., and M. M. Castillo. 2007. *Stream Ecology* (second ed.). Springer.
Dodds, W. K. 2002. *Freshwater Ecology: Concepts and Environmental Applications*. Academic Press.
Hauer, R. H., and G. Lamberti. 2006. *Methods in Stream Ecology* (second ed.). Academic Press.
Stumm, W., and J. J. Morgan. 1996. *Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (third ed.). Wiley.
Wetzel, R. G., and G. E. Likens. 2000. *Limnological Analyses* (third ed.). Springer-Verlag.
Wetzel, R. G. 2001. *Limnology* (third ed.). Academic Press.

习题

8.1 根据 Dean 和 Gorham（1998）的研究，假设水库颗粒物的平均沉积速率是 2 cm·yr^{-1}，湖泊沉积物的平均容重为 1 g·cm^{-3}，平均含碳量为 2%。如果全球水库总面积增加为现在陆地面积（1 500 000 km^2）的两倍（St Louis et al. 2000），那么每年水库沉积物新增碳储存是多少？由于水库具有较高的 CH_4 排放量，如完全抵消水库碳储增量，CH_4 平均通量为多少（假设 CH_4 引起全球变暖的潜力是 CO_2 的 25 倍）？请将计算的 CH_4 排放通量和文献的水库 CH_4 通量估值进行比较。

8.2 如果全球变暖导致 Scandinavia 半岛土壤向接受溪流输出 DOC 增加 15%，那么 15 个瑞典北部湖泊

（图 8.15）的 GPP、ER、NEP 和 pCO_2 会发生怎样的变化（Ask et al. 2012）？

8.3 浏览 Hubbard 溪生态系统研究网站，下载#6 实验流域的溪水化学性质（www.hubbardbrook.org/data/dataset_search.php）和#6 流域瞬时流量数据（www.hubbardbrook. org/data/dataset.php?id=1）。将每周采样记录的流量和化学数据进行匹配。计算整个记录中 NO_3^-、Ca^{2+}和 Cl 的浓度与流量（$C \times Q$）乘积。将记录中第一个和最后一个十年的 $C \times Q$ 关系进行比较。这两个时期流量或浓度范围是否一致？运用这两个次级样本数据计算两个时期体积加权浓度。体积加权浓度是如何变化的？进一步将体积加权浓度与年径流量相乘估算每种溶质的年输出量。

8.4 计算淡水和全盐度海水中硫酸盐还原反应的实际自由能产能（假设 pH 为 8、压力为 1atm、甲醛供应充足）。与相同条件下产甲烷作用的自由能产能进行对比。

CHAPTER 9

第9章 海 洋

提 纲

9.1 引 言

地球上的水构成了水圈。只有很小量地球水是淡水，大部分的水存在于海洋中。本章我们将论述海水的生物地球化学和海洋对全球生物地球化学循环的贡献：首先，概述海洋环流和构成海水盐度重要元素的质量平衡；接着，阐述海洋表层水的净初级生产量（NPP）和有机碳在海洋的归趋。海洋净初级生产量与必需营养元素（尤其是氮、磷）的供应密切相关。相反，生物过程强烈地影响着海水许多元素的化学过程，包括氮、磷和硅，以及一系列痕量金属元素。本章阐述海洋基本元素的生物地球化学循环和过程及其引起的气态化合物海洋与大气间交换。

9.2 海 洋 环 流

在第3章阐述了受太阳能驱动的大气循环，大气在底部被加热，形成不稳定的上升

气团。和大气不同，海洋是从表面被加热。由于温水比冷水比重小，太阳能辐射使海洋水柱稳定，阻止了大多数海洋温暖表层海水和寒冷深层海水之间的交换（Ledwell et al. 1993）。

9.2.1 全球格局

海洋表面海水在风（Thorpe 1985，Archer 1995）和局部温度变冷或盐度升高引起的密度改变驱动下得到相对充分的混合。海洋表面的混合层可达到 75-200 m 深，其平均温度约 18℃，热带部分海面温度可达 30℃。介于温暖表层海水和寒冷深层海水间的为密度快速增加层，即我们熟知的“密度跃层”（pycnocline）。密度跃层基本上与温度梯度（即温跃层，thermocline）（第 8 章）平行。海洋深水层约占 95%的水量，平均水温 3℃。

盛行风（第 3 章）可形成海洋表面流（图 9.1）。目前海洋表面流已被用于监测海平面细小变化的 TOPEX/Poseidon 卫星（Ducet et al. 2000）绘制成高分辨地图。全球风分布格局驱动着大环流洋流，这在所有的海洋盆地表面都能观测到。风使得表层海水在一些区域聚合而在另外区域发散。由这些海水聚合和发散区域形成的水平压力梯度驱动了表面风驱洋流下的海洋运动。

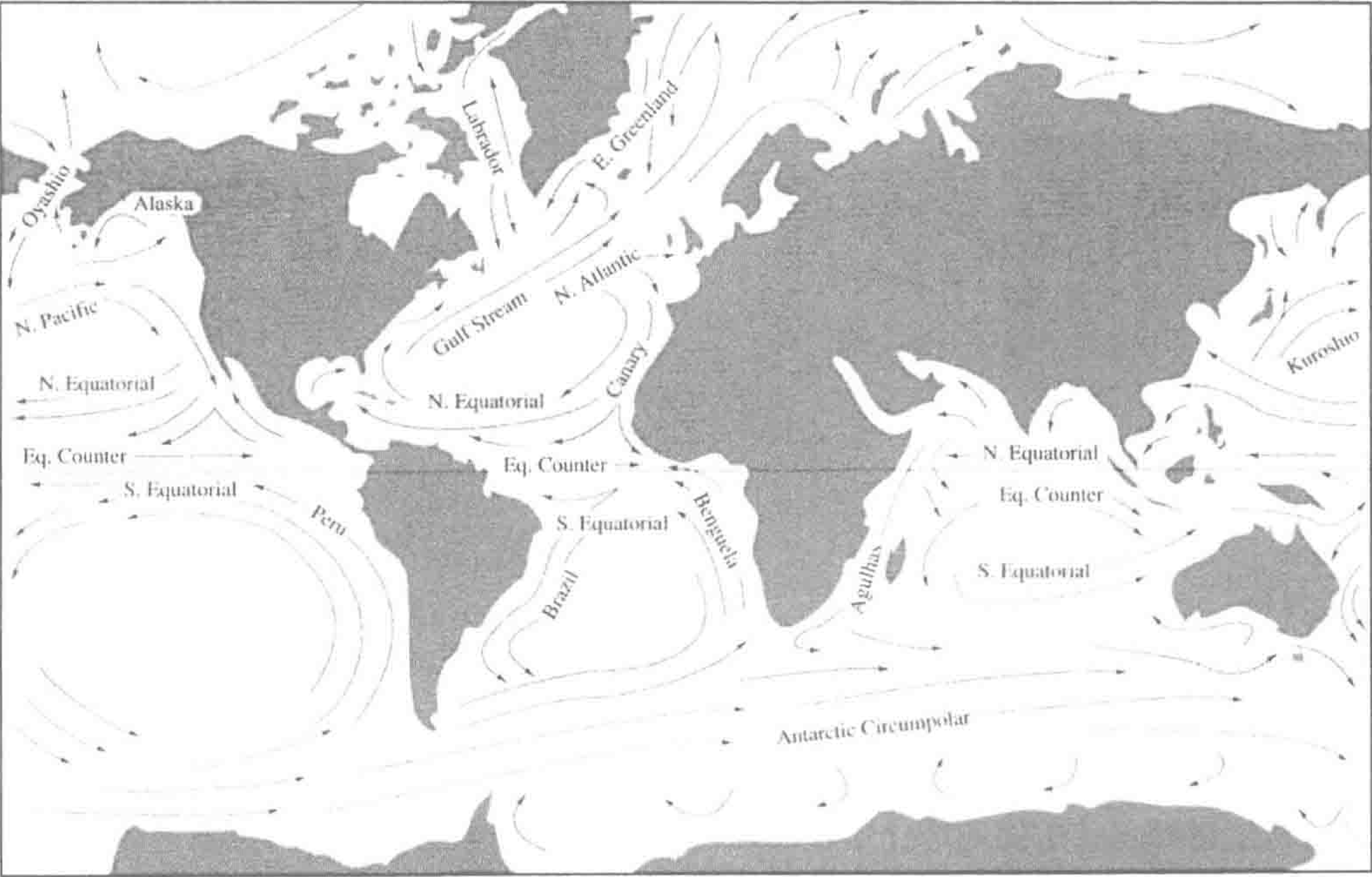


图 9.1 全球海洋的主要表面洋流。

来源：Knanss（1978），John Knauss 博士授权使用。

图中文字：Oyashio：寒潮；Alaska：阿拉斯加；N. Pacific：北太平洋；N. Equatorial：赤道北；Eq. Counter：赤道逆向流；S. Equatorial：赤道南；Peru：秘鲁；Labrador：拉布拉多；E. Greenland：格陵兰；Gulf Stream：墨西哥湾；N. Atlantic：大西洋北部；Canary：加纳利；Brazil：巴西；Benguela：本格拉；Agulhas：阿古拉斯；Antarctic Circumpolar：南极圈；Kuroshio：黑潮。

这些洋流受地球自转的影响，在低压中心附近形成反气旋（在北半球呈顺时针方向），其表面海水呈发散状。在北半球，洋流在地球自转偏向力（the Coriolis force，克里奥利力）的作用下向右偏流（图 3.3）。因此，墨西哥湾洋流穿过北大西洋，向北欧输送温暖的海水。南半球的大环流洋流呈逆时针方向并向左偏。

全球洋流环流将热能从热带输送到地球两极（Oort et al. 1994）。约 10%~20%的热带净接收太阳能通过洋流环流输送到两极，其余则通过大气传输（Trenberth and Caron 2001）。随着在极地热能的损失，表层海水变冷，其密度因此大于下层海水。由此引起的对流混合使得表层海水和深层海水得以交换。相反，由风引起的深层对流混合十分罕见（Wadhams et al. 2002，Gascard et al. 2002）。在北极和南极海洋的冬天，由于淡水结冰形成浮冰，使得局部极地海水密度和盐度增加，从而下沉到深海中。

相反，夏季因冰盖融化，极地海水盐度降低（Peterson et al. 2006）。由于寒冷极地海水的季节性下沉受温度和盐度的双重调节，被称为温盐环流（thermohaline circulation）。全球变暖预计通过增加表层水与次表层水间的密度差从而减少温盐环流。

我们对洋流环流的认知随着监测特定深度洋流传感器的应用得以提升。几千个剖面浮标组成了 ARGO 网络，将数据通过卫星传输到地面接收站。其中，RAFOS 浮标[①]是次表层浮标，在一定水层记录停留位置、海水温度和压力，完成任务后浮出水面将数据传输到卫星，通常以 2 年为周期（图 9.2）。这些浮标记录大西洋内部中层海水环流，即极地海水流向低纬度海域（Bower et al. 2009，Lozier 2010）。



图 9.2　在北大西洋安装 RAFOS 浮标。
来源：照片由美国杜克大学 Susan Lozier 友情分享。

① ARGO 来源于古希腊传说中的一位海洋探索者名字。RAFOS 是 SOFAR 的反向拼写，意思是这些浮标接收来自海底固定设备的信号来确定位置。SOFAR 上的声源固定和测距装置发射信号，被海底固定设备接受。

在对流混合作用下，极地表面寒冷海水能穿插到达深海层，使海水得到完全混合或上下层翻转。比如，格陵兰岛附近的北大西洋深海层海水（North Atlantic deep water，NADW）向南移动，通过大西洋深层与南大洋的南极海水混合，最后绕过非洲最南端进入印度洋和太平洋（Lozier 2012，图 9.3）。上升流主要地区在太平洋和南大洋极地圈南纬 65° 附近（Toggweiler and Samuels 1993）。深层海水富含养分，因此在上升流地区海洋生产力较高。南美西海岸沿线的上升流具有高水平的初级生产量，支持了秘鲁凤尾鱼产业。这一全球上下翻转环流通常被称为"传送带（conveyor belt）"（Broecker 1991）。

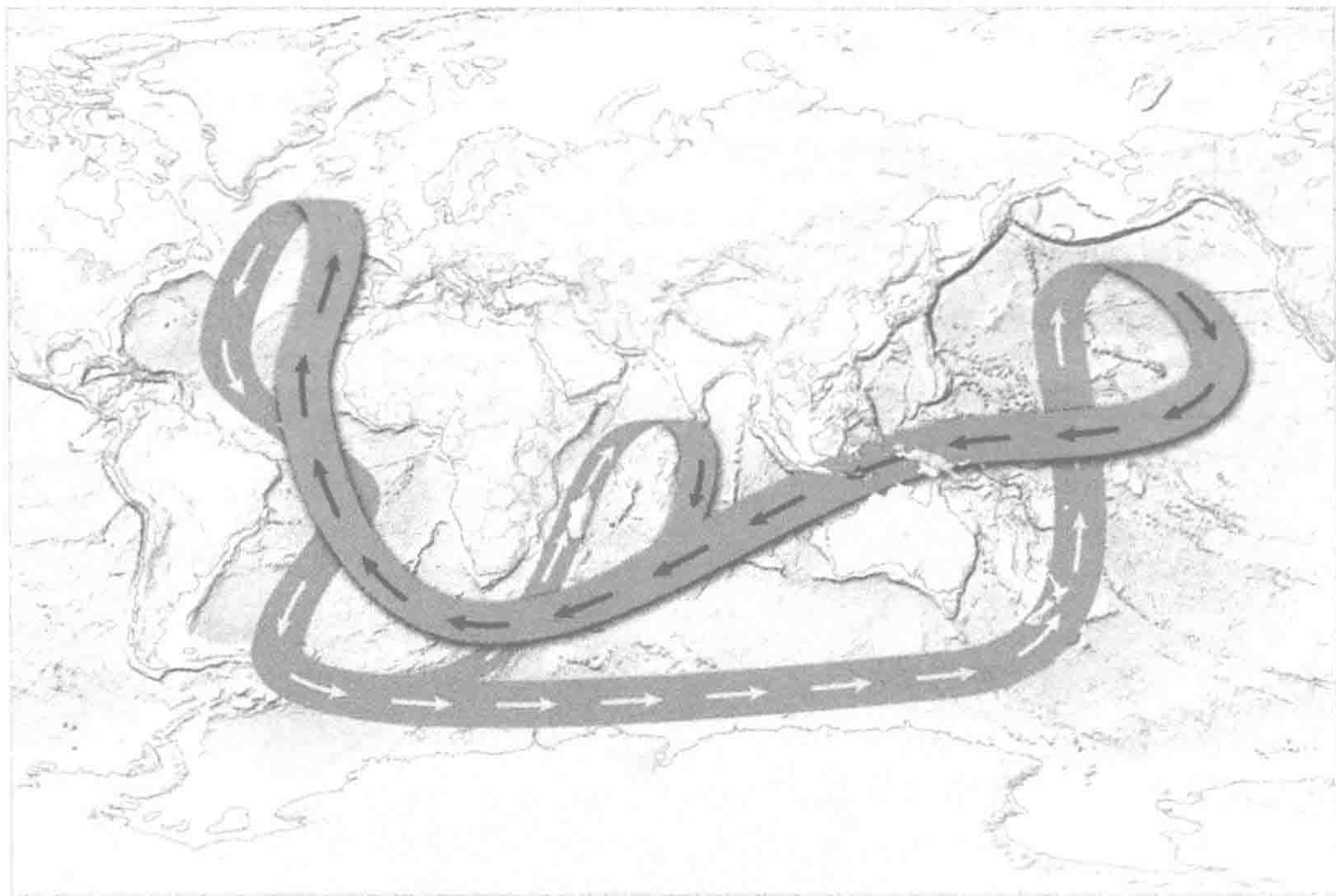


图 9.3　全球海洋温盐环流形成的不同海洋盆地间表层（红色）和深层（蓝色）洋流的海水环流。
来源：Lozier（2010），美国前沿科学协会（AAAS）授权使用。

海洋环流对生物地球化学具有非常重要的意义。相对于河流径流输入量，整体海洋海水的平均滞留时间为 34 000 年（即海水总体积/河流年总径流输入量）。事实上，大部分河流只与很少量的表层海水混合，因此，这部分海水相对于河流径流量的平均滞留时间约 1 700 年。如果考虑雨水和上升流海水输入，表层海水的实际周转时间更快。比如，北太平洋表层海水的平均滞留时间约 9~15 年（Michel and Suess 1975）。表层海水也快速地与大气达到气态平衡。大西洋表层海水溶解的 CO_2 平均滞留时间约为 6 年（Stuiver 1980）。

底层海水的更新或"换气"仅局限于极地地区。原子弹实验产生的 $^{3}H_2O$ 和 $^{14}CO_2$（图 9.4），以及现今人为源化学物质（Krysell and Wallace 1988）的向下混合作用示踪了表层海水进入深海速率和深层海水向赤道的流动。北大西洋海水向下传输速率为 15 Sv[①]，

① Sv 是表示大体积海水流动速率单位，1 Svedrup（Sv）= 10^{6} $m^3 \cdot s^{-1}$ = 3.2×10^{13} $m^3 \cdot yr^{-1}$。

约 10 倍于全球河流年总入海径流量（Dickson and Brown 1994，Ganachaud 2003，Luo and Ku 2003）。南大洋海水向下传输速率约为 21 Sv，其中在南极底层海水北流起点的维德尔海（Weddell sea）海水向下传输速率为 4~5 Sv（Hogg et al. 1982，Schmitz 1995）。由于进入深海的海水总体积远大于河流输入海洋的年径流量，因此，底层海水的平均滞留时间应远小于 34 000 年。用 ^{14}C 定年法测定底层海水溶解 CO_2 年龄表明，大西洋底层海水平均年龄为 275 年，而太平洋底层海水平均年龄为 510 年（Stuiver et al. 1983），通常认为海洋底层海水全部更新需要 500~1000 年。因此，深层海水保存着几个世纪前海洋表层性质的历史纪录。

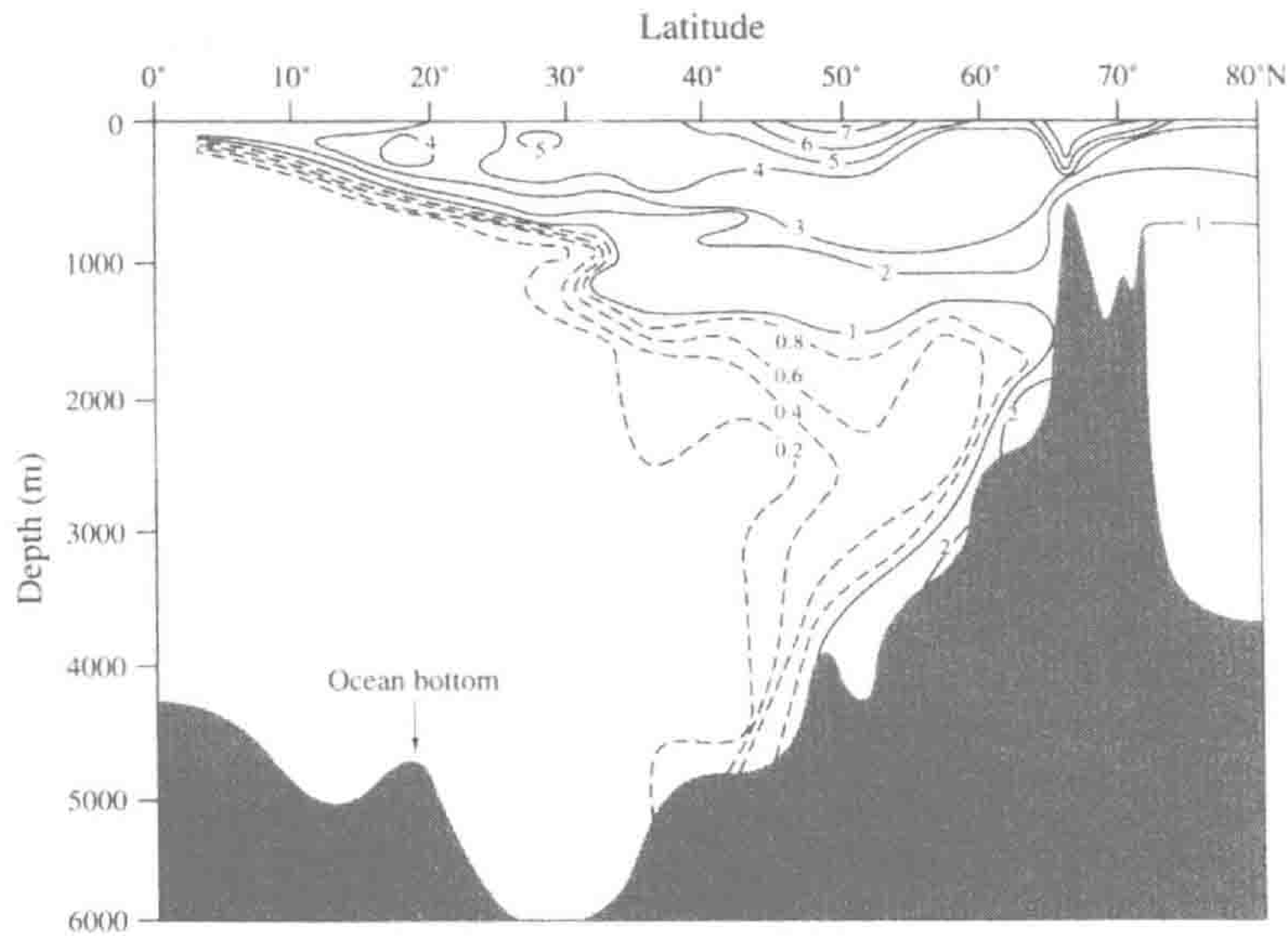


图 9.4　进入北大西洋核试源 ^3H_2O。数据来自 1972 年采集的样品，以 $^3H/H \times 10^{-18}$ 比率表示。
来源：Ostlund（1983）
图中文字：Latitude：纬度；Depth：深度；Ocean bottom：海洋底部。

深层洋流受南极极地洋流的驱动在各主要海洋盆地间流动，其速率大于 130 Sv（Cunningham et al. 2003，Firing et al. 2011）。大西洋海面蒸发量大于河流输入和降水总水量，使其海水盐度高于太平洋（图 9.5）。大西洋接收由南极极地洋流携带的太平洋低盐度海水，实现水量平衡（图 9.3）。为了保持整体深海水量的质量平衡，极地地区深层海水的任何增量必然与其他地区上升流相关（Marshall and Speer 2012）。

洋流的改变，尤其是深层海水的形成，可能与全球气候变化相关。在最近一次冰期结束后，大气 CO_2 浓度从 200ppm 上升到约 280ppm（图 1.2）。南大洋深层海水上升流速率的增加可能与 CO_2 排放到大气相关（Burke and Robinson 2012）。有现象表明，近几年极地深层海水的形成有所减缓，可能与全球气候变暖和北大西洋表层海水密度分层加剧相关（Cunningham and Marsh 2010）。气候变化也可能影响海洋表层洋流。在最近一次冰期期间，携带约 30 Sv 海水通量的墨西哥湾流呈现向南偏流的现象，在欧洲南部形成湿润气候（Keffer et al. 1988）。在 200~600 年前的小冰河时期，减弱的墨西哥湾流可能与欧洲寒冷气候有关（Lund et al. 2006）。

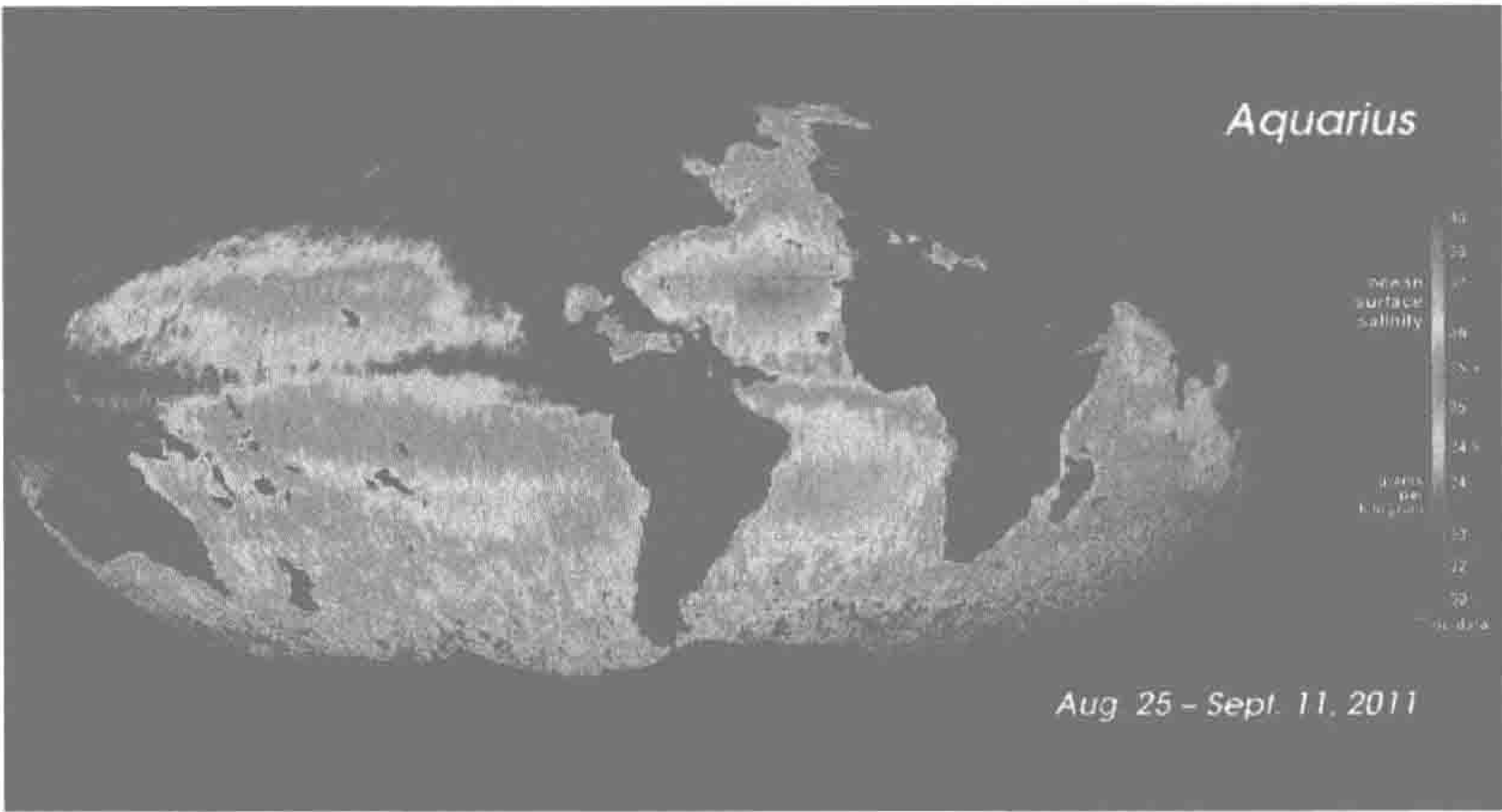


图 9.5 世界海洋表层海水的盐度分布（2011 年 8 月 25 日~9 月 11 日）。
来源：美国国家航空航天局（NASA）水瓶座任务（http://www.nasa.gov/mission_pages/aquarms/multimedia/gellary/ pia14786.html）。
图中文字：Aquarius：水瓶座；Ocean surface salinity：海洋表面盐度。

9.2.2 厄尔尼诺（El Niño）现象

海洋洋流的年际变化会影响生物地球化学循环和全球气候。众所周知的变化之一是近期在太平洋中心的洋流变化。在通常情况下，风将温暖的表层海水吹向西太平洋，使寒冷的亚表层海水沿秘鲁海岸上升。这一表层海水传输过程被“厄尔尼诺南方涛动（El Niño-southern oscillation，ENSO）”现象周期性地中断。在厄尔尼诺发生年份，温暖的表层海水滞留在秘鲁海岸，减少了富含养分的上升流海水，浮游植物生长受到抑制，凤尾鱼渔业也随之崩溃（Glynn 1988）。

东太平洋间歇性的温暖表层海水与区域气候变化相关，比如北美洲西部异常暖冬和增强的降水（Molles and Dahm 1990，Swetnam and Betancourt 1990，Redmond and Koch 1991）。同时，西太平洋由于缺少温暖表层海水，减少了东南亚和印度的季风降水强度。与大气科学家合作，海洋科学家现在认识到厄尔尼诺现象与非厄尔尼诺年份出现的相反的但同样极端状况的“拉尼娜现象（La Niña）”构成一个循环（Phhilander 1989）。尽管对厄尔尼诺与拉尼娜现象之间的转换知之甚少，根据距今 5000 年以来的沉积记录表明，厄尔尼诺现象发生周期平均为 3~5 年（Rodbell et al. 1999），可能每个阶段的起始条件促进了各自的发展。大西洋存在类似的但弱强度的洋流循环（Philander 1989）。

在拉尼娜年份，寒冷的深层海水上升流使北半球大部分地区大气温度下降。因此，厄尔尼诺-拉尼娜循环使全球气温增加了变化，使对温室效应引起的大气变暖认知更加复杂化。由于厄尔尼诺年份寒冷，上升流海水 CO_2 排放量下降（Bacastow 1976，Inoue and Sugimura 1992，Wong et al. 1993），所以，厄尔尼诺-拉尼娜循环也影响大气 CO_2 浓度。

1991~1992 年厄尔尼诺期间，海洋 CO_2 排放量为 0.3×10^{15} g C，小于正常年份的 1.0×10^{15} g C 通量［Murray et al. 1994，1995，Feely et al. 1999，比较 1997~1998 年厄尔尼诺（Chavez et al. 1999）］，同时，数年内大气 CO_2 上升速率也降低（Keeling et al. 1995）。除了降低东太平洋的净初级生产力（Chavez et al. 1999，Behrenfeld et al. 2001，Turk et al. 2001），厄尔尼诺还影响海洋生物地球化学循环的其他方面。厄尔尼诺年份温暖海水的低反硝化速率可能降低海洋总反硝化速率，达到拉尼娜年份的 25%之多（Codispoti et al.

1986，Cline et al. 1987）。

9.3　海水的组成

9.3.1　主要离子

表 9.1 列出了 35‰平均盐度海水（即每千克海水含 35g 盐，Millero et al. 2008）的主要离子浓度。钠和氯是主要元素，表层水的 pH 接近 8.1。每种离子的平均滞留时间远大于海水本身的平均滞留时间，使离子具有充分的时间混合。尽管全球海水盐度变化很小（图 9.5），在大多数海域这些离子的相对浓度基本保持恒定。例如，最近格陵兰岛融冰（Boyer et al. 2005，Curry and Mauritzen 2005）引起大西洋海水盐度发生变化，但 Cl 与其他离子的浓度关系并没有改变。因此，可以根据某一离子来计算海水的总盐度。通常氯离子被用于计算，如下式：

$$\text{盐度} = (1.81) \times Cl^- \tag{9.1}$$

离子浓度和盐度单位均为 $g{\cdot}kg^{-1}$。表 9.1 也列出了标准海水中氯和其他主要离子浓度的平均比值（Millero et al. 2008）。

表 9.1　海水主要离子组成、各离子与总 Cl 离子关系和相对于河水输入的各离子平均滞留时间

组成	海水中的浓度[a]（$g{\cdot}kg^{-1}$）	氯度比值（$g{\cdot}kg^{-1}$）	河水中的浓度（$mg{\cdot}kg^{-1}$）	平均滞留时间[b]（$\times 10^6$ yr）
钠	10.78145	0.556492	5.15	75
镁	1.28375	0.066260	3.35	14
钙	0.41208	0.021270	13.4	1.1
钾	0.39910	0.020600	1.3	11
锶	0.00795	0.000410	0.03	12
氯	19.35271	0.998904	5.75	120
硫	2.71235	0.140000	8.25	12
碳酸氢盐	0.10481	0.005410	52	0.10
溴化物	0.06728	0.003473	0.02	100
硼	0.02739	0.001413	0.01	10
氟化物	0.00130	0.000067	0.10	0.05
水	964.83496	49.800646		0.034

a. Millera et al.（2008）

b. Meybeck（1979）and Holland（1978）

表 9.1 显示了河流向海洋输入元素的时间（即平均滞留时间），从 Cl 的 1.2 亿年到 Ca 的 110 万年不符。生物过程（如海洋动物外壳的碳酸钙沉积）加速了 Ca 循环。但是，即便 Cl 输入海洋的时间远晚于海洋形成的时间，在地球历史中 Cl 也不是简单地累积在海水中。

地质年代中，当某一组分的输入和输出失衡时，海水组成随之发生变化。离子随河水持续输入海洋，海水组成由去除离子的海洋过程维持。调控海水组成的过程对不同主要离子作用必定不一样，因为海水离子浓度和河水离子浓度的差异很大。例如，去除

Na 的任何过程都不会有效，除非 Na 浓度达到很高（Drever 1988）。另外，Ca 是河水主要阳离子（表 9.1），但海水 Ca 浓度相对较低。在过去 2800 万年中，由于岩石风化输入和碳酸盐沉积物沉积损失相对重要性的变化，海水 Ca 浓度呈下降趋势（De La Rocha and DePaolo 2000，Griffith et al. 2008）。

许多过程参与去除海水主要元素。风吹过海洋表面产生的海水泡沫和海洋气溶胶均含有海水元素（第 3 章）。河流输送的陆地 Cl 直接来源于海洋（图 3.16）。空气传输这些“循环盐分”从海洋移除离子，其浓度与海水浓度基本相当。

在地球历史的一些时期，当海水从浅水闭合盆地蒸发时形成大量矿物质沉积。如今波斯湾大面积的盐沼或萨勃哈（sabkhas）盐滩就是最好的例证。尽管这样的海域面积有限，蒸发矿床的形成是地质时代移除海水 Na、Cl 和 SO_4 的重要机制（Holland 1978）。在美国俄亥俄州克利夫兰附近的伊利湖下，4 亿万年前形成的超大盐矿床今被开采。

其他元素损失机制发生在海洋沉积物中。海洋沉积物是多孔性的，孔隙含有海水。海洋沉积物及其孔隙水掩埋对去除海水最高浓度的 Na 和 Cl 非常显著。我们将在“生源碳酸盐”章节详细讨论海水 Ca 移除主要过程，即生物沉积 $CaCO_3$ 过程。生物过程也可去除海水 SO_4，在海洋沉积物经硫酸盐还原作用形成黄铁矿沉积。

河流悬浮沉积物中的粘粒与海水发生离子交换时，离子从海洋中去除。河流中大部分阳离子交换位点被 Ca 占据（第 4 章）。当这些粘粒进入海洋，Ca 被其他阳离子（尤其被 Na）取代（Sayles and Mangelsdorf 1977，James and Palmer 2000）。大多数深海粘粒吸附的 Na、K 和 Mg 浓度要高于河流悬浮沉积物中粘粒吸附的浓度（Martin and Meybeck 1979）。粘粒最终沉积于海底，导致这些离子从海水中净损失。

上述我们所讨论的这些海水元素去除过程都无法解释河水输入海洋大量 Mg 和 K 的去除现象。海洋地球化学家提出了一些“逆风化”过程假设，如海洋沉积物硅酸盐矿物的重建（自生成矿），将 Mg 和其他阳离子从海水中去除（MacKenzie and Garrels 1966）。逆风化过程是海水锂（Li）的重要汇（Misra and Froelich 2012），而自生粘土矿物的形成是海水 Mg 和 K 很小的汇（Kastner 1974，Sayles 1981）。Michalopoulos 和 Aller（1995）在实验室培养亚马孙河的海洋沉积物重建硅铝矿物实验发现，这一机制扣留了多达 10% 的海水年 K 通量（Hover et al. 2002）。

20 世纪 70 年代后期，Corliss 等（1979）测定了海洋热液口（火山口）的排放。著名的热液口系统之一是在东太平洋加拉帕戈斯群岛附近 2500 m 的海底。与海水比较，从热液口流出的热液基本没有 Mg 和 SO_4，但富含 Ca、Li、Rb、Si 和其他元素（Elderfield and Schultz 1996，de Villiers and Nelson 1999）。热液口因形成富 Mg 硅酸盐岩成为全球的年度 Mg 汇，超过河流输入海洋的 Mg 量。河流向海水输送的 Ca 通量为 480×10^{12} $g \cdot yr^{-1}$，热液口输入海水的 Ca 通量高达 170×10^{12} $g \cdot yr^{-1}$（Edmond et al. 1979）。地质年代中海水 Mg/Ca 比值的变化是表征热液口活动相对重要性的一个很好的指标（Horita et al. 2002，Coggon et al. 2010）。

总之，大部分海水 Na 和 Cl 的去除主要通过沉积物孔隙水掩埋、海水飞沫和蒸发等途径。海水 Mg 的去除主要是通过热液交换途径，Ca 和 S 的去除则主要通过生源沉积物沉积途径。海水 K 的质量平衡尚不清楚，但可能通过粘土矿物交换形成伊利石，以及与玄武岩沉积物反应等途径得以从海水中去除（Gieskes and Lawrence 1981）。Whitfield

和 Turner（1979）发现在海水元素平均滞留时间和它们进入一种或几种沉积物形态的趋向性间存在间接相关性（图 9.6）。经过漫长的时期，海洋沉积物俯冲进入地幔，转化为原生硅酸盐矿物，不稳定化合物通过火山气体排出（H_2O、CO_2、Cl_2、SO_2 等，图 1.3）。整个海洋地壳通过这一途径不到 3 亿年循环一次（Muller et al. 2008），将沉积矿物输入地幔（Plank and Langmuir 1998）。

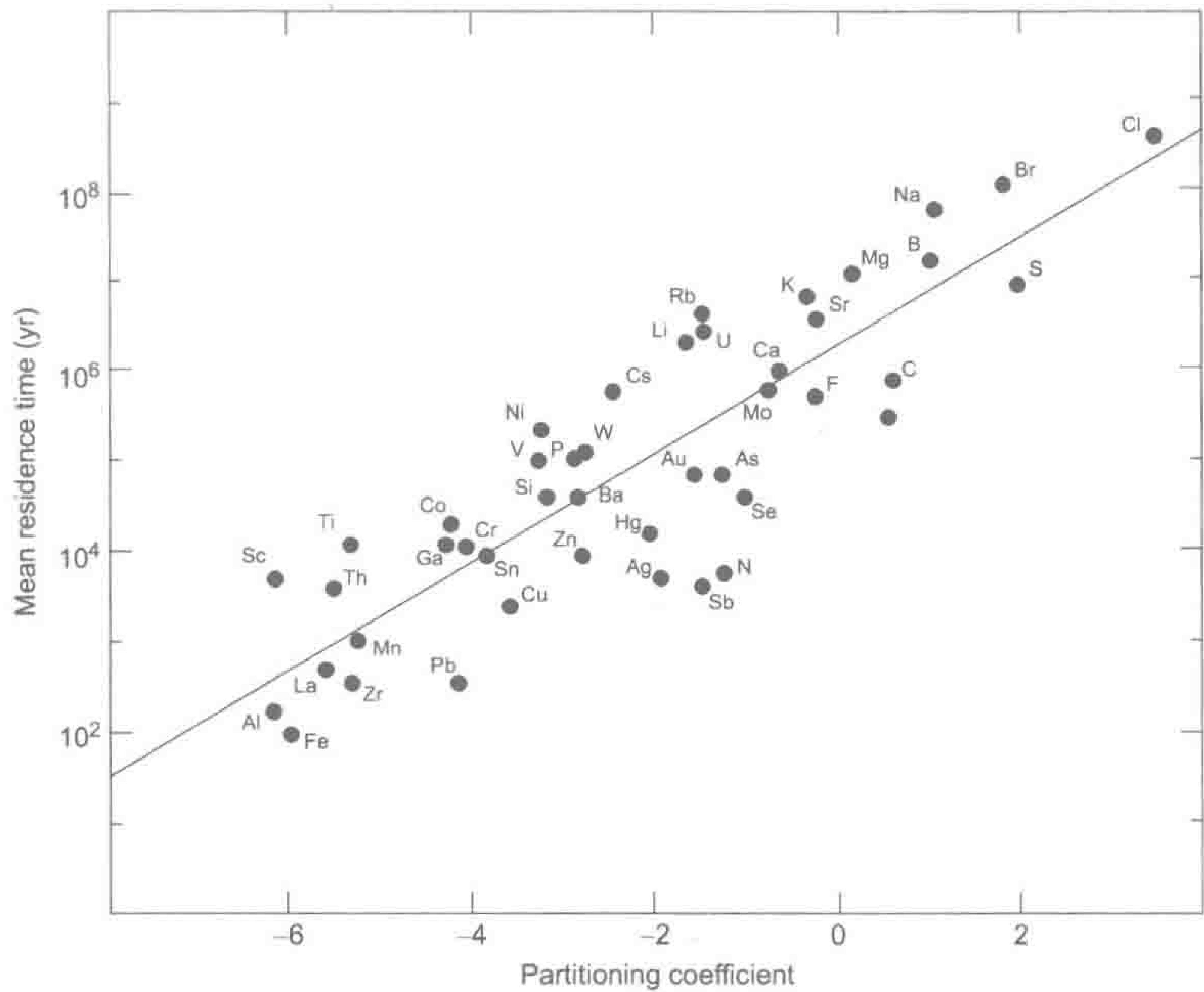


图 9.6　海水各元素的平均滞留时间与各元素海水浓度除以地壳平均浓度比值（分配系数）的相关关系。数值越高表明元素水溶性越高。

来源：Whitfield and Turner（1979），Nature 授权使用，版权属于 1979 Macmillan 杂志有限公司。

图中文字：Mean residence time：平均滞留时间；Partitioning coefficient：分配系数。

9.4　净初级生产量（NPP）

9.4.1　测量

相对于庞大的森林，海洋浮游植物很容易被忽略，并且其产生的有机物在表层海水中很快被降解。因此，海洋净初级生产量（NPP）通常采用改进的氧气瓶法和 ^{14}C 法测定，与湖水 NPP 测定方法一样（第 8 章）。由于同一水样氧气瓶法测定的 NPP 大于 ^{14}C 法结果，使得关于海洋生产量的实际数量级一直处于争论中（Peterson 1980）。部分原因可能是由于大量超微型浮游植物（picoplankton）的存在，在 ^{14}C 法测定的过滤步骤中被损失。在东太平洋热带水域中，Li 等（1983）发现 25%~90%的浮游植物能通过 1 μm 的滤膜。超微型浮游植物在温暖但贫营养的海水中比在近极地海水更为重要。Stockner 和 Antia（1986）认为超微型浮游植物通常可贡献高达 50%的海洋生产量。海洋浮游植物还释放大量的可溶性有机碳进入海水（Baines and Pace 1991），这些化合物实际上也是 NPP 的一部分，但也在 ^{14}C 法测定的过滤步骤中通过滤膜。

除了提高 ^{14}C 法的海洋 NPP 估算精度以外，一些海水含有不产氧光合异养细菌，当

有机碳存在时代谢利用有机碳，没有有机碳时进行不产氧光合作用合成有机碳（Kolber et al. 2001）。这些细菌的光合作用在一些海域贡献 2%~5%的总生产量，但这部分生产量在氧气瓶法测定中被忽略（Kolber et al.2000）。

这两种方法都是将水样置于瓶中，光合自养和异养生物混合，O_2 浓度的净变化表征了培养期内水样的净群落生产量（NCP）。为了避免氧气瓶法存在的问题，研究者尝试测量光合作用进行时上层水柱的 O_2 净增量（Craig and Hayward 1987，Najjar and Keeling 1997，Emerson and Stump 2010）或 HCO_3^-减少量（Lee 2001）。将 O_2 或 HCO_3^-浓度与大气-海洋气体交换平衡的海水气体浓度相比较。和氧气瓶法相似，超饱和 O_2 或 HCO_3^-消耗是表征水柱 NCP 的最好指标[①]。

另一种新方法是测定海水溶解 O_2 和 $\delta^{17}O$ 丰度（Luz and Barkan 2009）。氧浓度受光合作用和呼吸作用共同影响，但 $\delta^{17}O$ 只受光合作用的影响。因此，O_2 和 $\delta^{17}O$ 的不同变化可用于估算海水 NCP（Juranek and Quay 2010）。并行比较发现，该方法的海洋生产量估值两倍于 ^{14}C 法估值（Quay et al. 2010）。

遥感技术提高了区域和全球海洋 NPP 的估算精度，避免了与群落呼吸作用相关的干扰。当海水含有极少量浮游植物时，叶绿素吸收有限的入射辐射，反射的辐射是蓝色光。在叶绿素和其他色素含量高的海水中，反射光谱含有大量绿色光波长（Prézelin and Boczar 1986）。在多数 NPP 生产区的 20%~30%透光表层海水中，反射光可指示藻类生物量（Balch et al. 1992）。反射光谱数据可用于计算水柱体叶绿素或有机碳浓度，估算生产量（图 9.7，Platt and Sathyendranath 1988，Najjar and Keeling 1997）。随着 MODIS 卫星的使用（第 5 章），海洋多光谱影像现在可用于估算海洋 NPP。

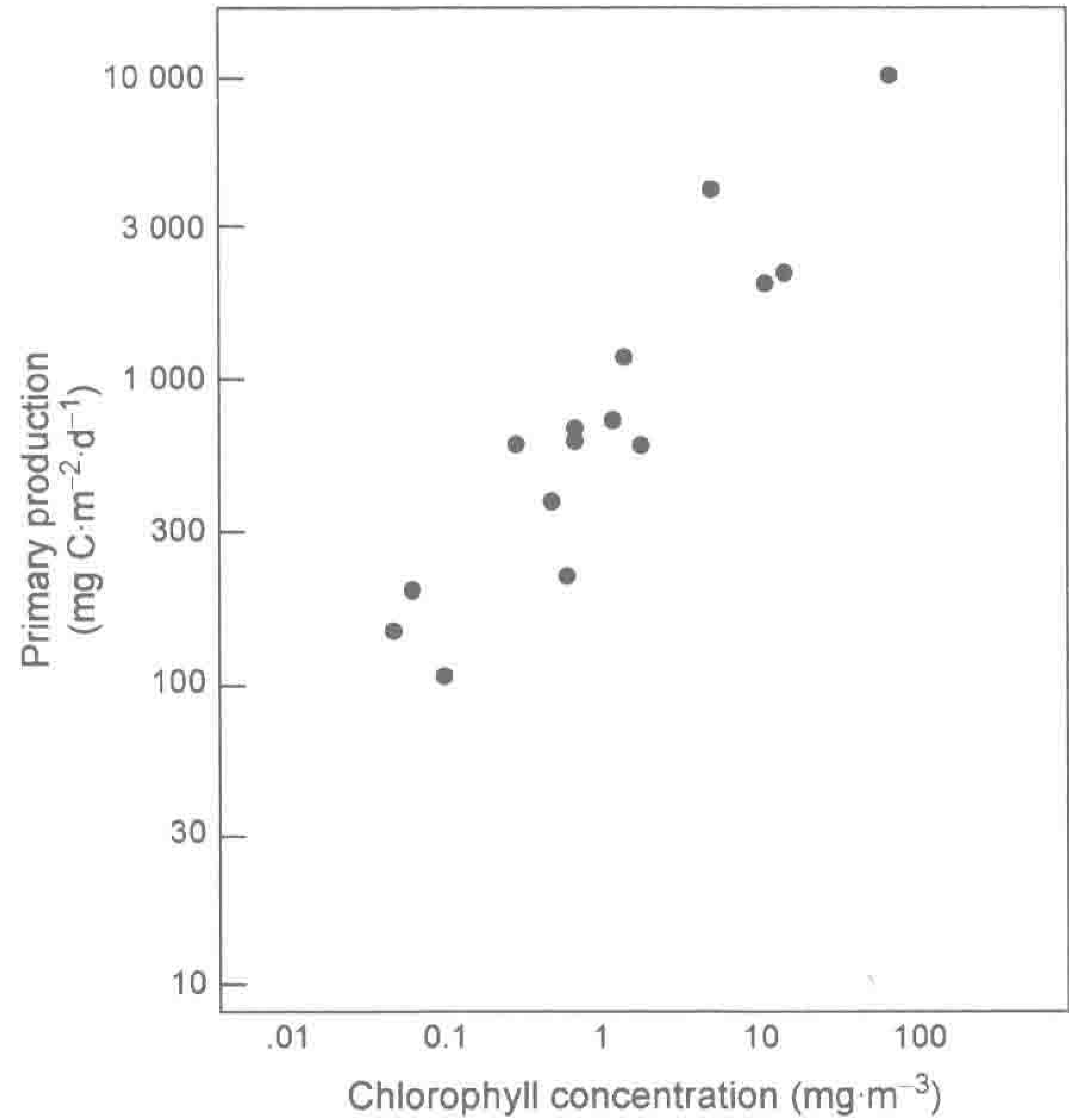


图 9.7 美国加利福尼亚州沿岸海水净初级生产与表层海水叶绿素浓度关系。

来源：Eppley et al.（1985），牛津大学出版社授权使用。

图中文字：Primary production：初级生产量；Chlorophyll concentration：叶绿素浓度。

① NCP 类似于陆地生态系统产量（NEP，第 5 章），但 NCP 不包括受表层海水光合作用调控的深海和沉积物的呼吸作用。

9.4.2　全球格局和估算

不同的估算方法使报道的全球海洋生产量估值存在显著差异。早期的海洋 NPP 估值为 $23 \times 10^{15} \sim 27 \times 10^{15}$ g C·yr^{-1}（Berger 1989），但现在大多数研究者认为海洋 NPP 是该估值的 2 倍，相当于陆地 NPP（表 9.2）。Behrenfeld 和 Falkowski（1997）应用卫星测定表层海水色素浓度，估算海洋 NPP 为 43.5×10^{15} g C·yr^{-1}。Friend 等（2009）估算海洋 NPP 为 52.5×10^{15} g C·yr^{-1}（图 9.8），其空间分布格局与海水溶解 O_2 相似（Najjar and Keeling 1997）。群落净生产量（即可沉积到海底的有机物部分）约占总 NPP 的 15%~20%（Lee 2001，Laws et al. 2000，Falkwski 2005，Quay et al. 2010），在寒冷极地海水因细菌性呼吸作用低，其群落净生产量较高。

表 9.2　海洋总初级生产量估值和新生产量比率

区域	海洋面积百分比（%）	面积（$\times 10^{12}$ m^2）	平均生产量（g C·m^{-2}·yr^{-1}）	全球总生产量（10^{15}g C·yr）	新生产量[a]（g C·m^{-2}·yr^{-1}）	全球新生产量（10^{15} g C·yr^{-1}）
外海	90	326	130	42	18	5.9
海岸带	9.9	36	250	9.0	42	1.5
上升流带	0.1	0.36	420	0.15	85	0.03
总计		362		51		7.4

a. 新生产量是指 100 m 深处的碳通量。

来源：Knauer（1993），Springer-Verlag 授权使用。

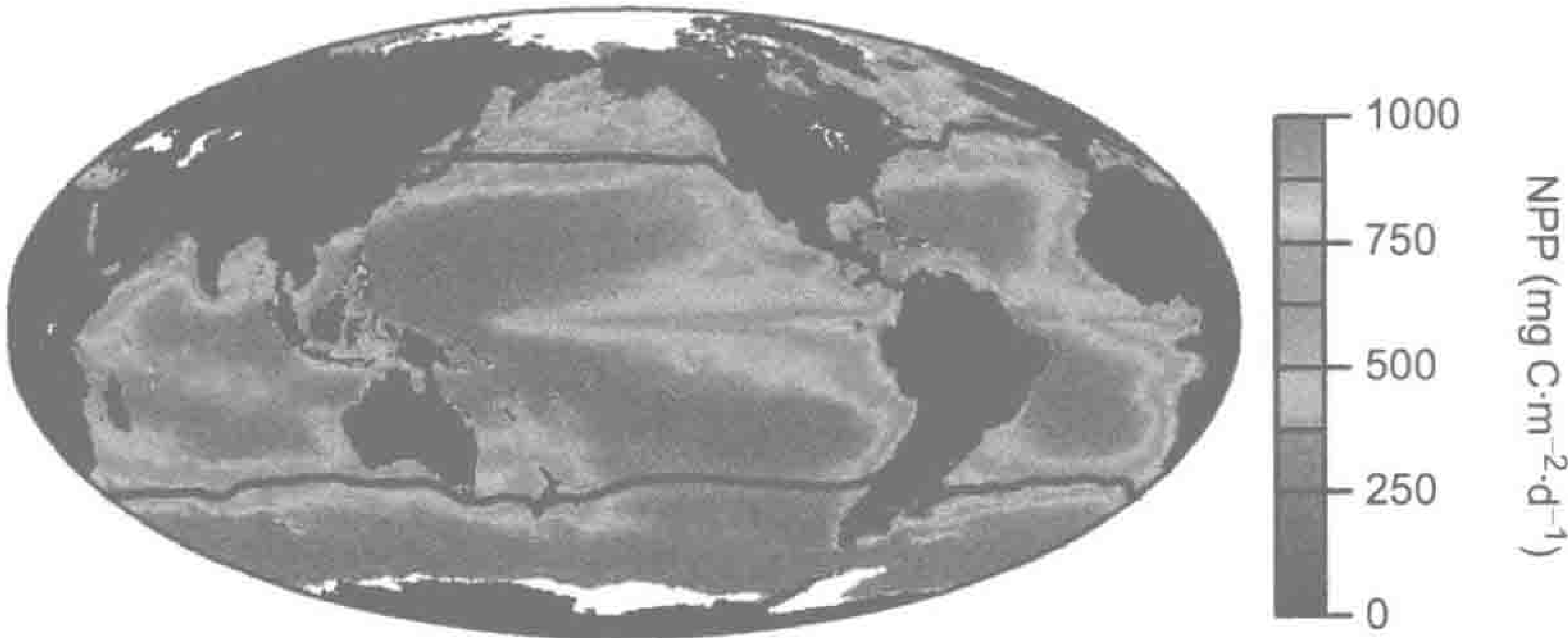


图 9.8　全球海洋 NPP 分布图。

来源：Behrenfeld et al.（2006）

海洋 NPP 最高值发生在河口富养分水与海水混合的海岸带和深层富养分海水上升到海面的上升流带。美国缅因州南部的 Cobscook 海湾，其潮间带岩藻床（*Ascophyllum nodosum*）NPP 近 900g C·m^{-2}·yr^{-1}，与温带林地相当（表 5.2，Vadas et al. 2004）。相反，外海环境中，最高生产区域的 NPP 不到 300g C·m^{-2}·yr^{-1}，相当于干旱林地。由于外海面积巨大，其 NPP 贡献了 80%的海洋总 NPP，剩余的 NPP 来自于大陆架区域（表 9.2）。即使有些海岸带有大量的大型褐藻分布，如美国加利福尼亚南部的分布的 *Macrocystis* 藻，但海藻只贡献了约 0.1%的海洋总 NPP（Smith 1981，Walsh 1984）。

9.4.3　水溶性有机质

海水含有大量水溶性有机质（DOC，Martin and Fitzwater 1992）。根据其 ^{14}C 年龄和

分子特征，只有一小部分 DOC 来自河流输入的腐殖质（Opsahl and Benner 1997，Raymond and Bauer 2001，Hansell et al. 2004）。大部分海洋 DOC 来源于海洋光合作用。众所周知，浮游植物和细菌能释放水溶性有机质，全球约 17%的群落净生产量由浮游植物细胞释放为水溶性有机质（Hansell and Carlson 1998b）。浮游植物死亡后细胞溶解也释放 DOC。

大部分 DOC 易降解，被表层海水的游离浮游细菌快速降解（Kirchman et al.1991，Druffel et al. 1992）。然而，有一部分 DOC 相对难降解，主要由细菌再合成的含氮化合物构成（Barber 1968，Ogawa et al. 2001，McCarthy et al. 1998，Jiao et al. 2010，Aluwihare et al. 2005）。这一部分 DOC 随下沉洋流输送至深海（Aluwihare et al. 1997，Loh et al. 2004，Carlson et al. 1994）。海洋 DOC 的平均滞留时间可达 6000 年，比深层海水的更新时间长，表明一些 DOC 在深层海水经历了不止一次的海水循环（Williams and Druffel 1987，Bauer et al. 1992）。

9.4.4　海洋净初级生产量的归趋

大部分海洋 NPP 被表层海水中浮游动物和浮游细菌所消耗。浮游细菌以呼吸作用利用水溶性有机碳，用胞外酶分解颗粒有机碳（POC）和浮游植物胶质（Druffel et al. 1992）。Cho 和 Azam（1988）认为在北太平洋海水中，细菌比浮游动物对 POC 消耗更重要。归纳总结大量海洋和淡水系统的研究，Cole 等（1988）发现细菌净生长量（生产量）约是浮游动物的 2 倍，消耗了 30%的水体 NPP（比较 del Giorgio and Cole 1998，Ducklow and Carlson 1992）。在某些海域，细菌总消耗量达到 70%NPP，尤其在 NPP 较低的海区（Biddanda et al. 1994）。

虽然浮游动物是以大型鱼类为顶级营养级的海洋营养链的第一级，细菌被大量的噬菌体捕食，并矿化养分释放 CO_2 进入表层海水（Fuhrman and McManus 1984）。因此，当细菌生物量丰富时，大量海洋 NPP 固定的碳并未上传到高一级营养级（Ducklow et al. 1986）。在细菌生长受限海区（比如寒冷海水），较多的 NPP 传递到高一级营养级，包括经济鱼类（Pomeroy and Deibel 1986，Rivkin and Legendre 2001，Laws et al. 2000）。大部分高产渔场都在寒冷的极地海域。

渔业产量直接与海洋初级生产量相关（Iverson 1990，Ware and Thomson 2005）。人类从海洋捕食大量的鱼类和贝类，根据食物链估算相当于 8%的海洋净初级生产力（Pauly and Christensen 1995）。最近重要经济鱼类（90%为人类偏好种类）数量的下降，表明目前的捕捞量对未来是不可持续的（Myers and Worm 2003）。如果表层海水温度随气候变化变暖，我们可以预期浮游动物将减少，最终经济鱼类产量也减少（Vazquez-Dominquez et al. 2007）。

海洋学家一致认为表层海水约 80%~90%的 NPP 降解为无机化合物（如 CO_2、NO_3、PO_4 等），剩余的 NPP 沉积到海底。沉积有机物由颗粒有机碳（POC）组成，包括死亡的浮游植物、粪粒和有机聚合物，通常被称为“海雪”（marine snow，Alldredge and Gotschalk 1990）。净初级生产量因沉积移出表层海水的部分，即输出生产量（f_e），通常被称为 f 值。由于高沉积率从海洋表层带走不合理的过量养分，对 f_e 的估算比较有限（Broecker 1974，Eppley and Peterson 1979）。

有机质沉积通量受表层海水生产力的季节性变化影响（Deuser et al. 1981，Asper et al.

1992，Sayles et al. 1994，Legendre 1998）。POC 穿过深海水柱的下沉过程中不断被降解。有机颗粒物平均约需 10 天到达海底，平均沉降速率约为 350 $m{\cdot}d^{-1}$（Honjo et al. 1982）。细菌呼吸作用是深海 O_2 消耗和 CO_2 产生的主要原因。

由于下沉有机碎屑在沉降过程中不断被降解，在 200 m 深度以下海水细菌活性和耗氧速率呈指数下降（Nagata et al. 2000，Andersson et al. 2004a）。Honjo 等（1982）发现深海平均呼吸速率为 2.2 mg $C{\cdot}m^{-2}{\cdot}d^{-1}$，细菌呼吸作用可能受低温影响。约 95%的颗粒碳在 3000 m 深度内已被降解，只有很少量的颗粒碳能到达深海沉积物（Suess 1980，Martin et al. 1987，Jahnke 1996，Hedges et al. 2001，Buesseler et al. 2007）。在马里亚纳海沟约 11 000 m 深的海底仍能发现具有代谢活性的细菌（Kato et al. 1998）。

海底沉积物表面有机质降解作用相当显著（Emerson et al. 1985，Cole et al. 1987，Bender et al. 1989，Smith 1992a），其降解速率取决于有机质与氧的暴露时长（图 9.9，Gelinas et al. 2001，Arnarson and Keil 2007）。在掘穴生物搅动或生物扰动海底沉积物的区域，O_2 可穿透可观的深度（Ziebis et al.1996，Lohrer et al. 2004），促进被掩埋有机质的降解（Hulthe et al. 1998）。

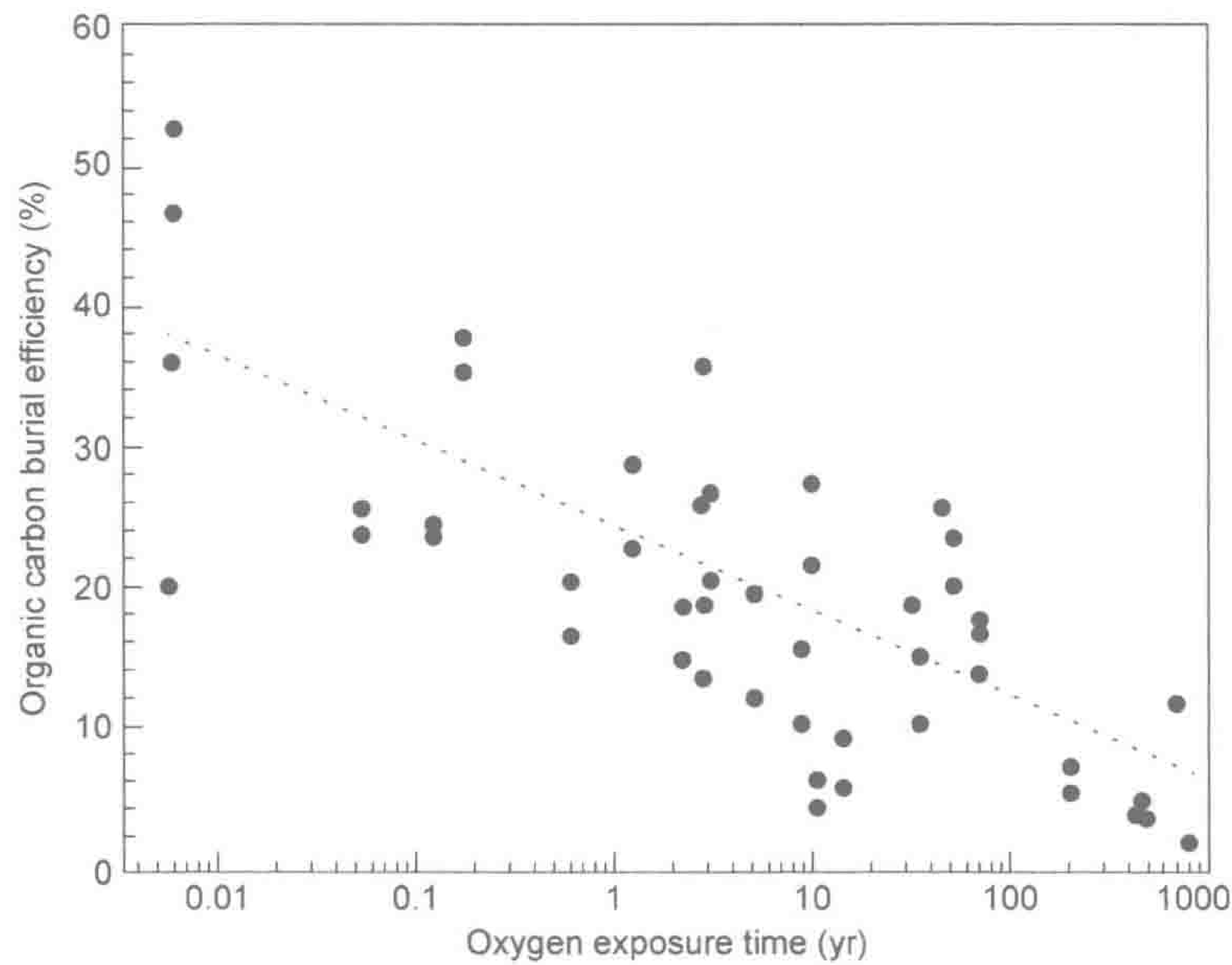


图 9.9　北太平洋东部沉积物的有机碳埋藏率和 O_2 暴露时长关系。

来源：Hartnell et al.（1998）

图中文字：Organic carbon burial efficiency：有机碳埋藏率；Oxygen exposure time：氧暴露时间。

如果当前相对较高的海洋 NPP 估值是对的话，每年至少有 7.4×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$（即全球 $f_e = 0.15$）向深层海水沉降（Knauer 1993，Falkowski 2005）。输出生产量包括颗粒有机质（5×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$，Henson et al. 2011）和水溶性有机碳（Hopkinson and Vallino 2005）。Seiter 等（2005）认为有 0.5×10^{15} g C 能穿过 1000 m 深的海水。综合遍布各大洋的海洋沉积柱芯数据，Berner（1982）估计沉积物的有机碳包埋通量为 0.157×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$。这些数据表明，98%的下沉有机质在深海被降解（Martin et al. 1991）。海洋沉积物中有机质持续降解，最终海洋有机质掩埋通量约为 0.12×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$（Berner 1982，Seiter et

al. 2005)，不到海洋 NPP 的 1%。

除埋藏了大量有机质（83%的总埋藏有机碳）的大陆架海区（Premuzic et al. 1982，Berner 1982）以外，海洋沉积物有机质分布地图与表层海水净初级生产量分布地图相似。大多数情况下，沉积物的有机质输入（$g\ C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$）与沉积物测得的呼吸强度相关，使沉积物碳积累与表层生产量相关联（Bertrand and Lailler-Verges 1993，Legendre 1998）。在上述相关关系不存在的情况下，来自短暂的表层海水生产量或非主要陆地来源的有机碳沉积量显著（Smith et al. 1992a，2001a）。虽然近岸沉积物含有大量的陆源物质（Berdige 2005），同位素分析则表明几乎所有的深海沉积有机质来自海洋生产量，而非来自陆地（Hedges and Parker 1976，Prahl et al. 1994）。

事实上，大部分河流输入的有机质（DOC 和 POC）一定是在海洋中降解的，这是因为海洋有机碳总埋藏量低于全球河流有机质输入量（$0.4 \times 10^{15}\ g\ C\cdot yr^{-1}$，Schlesinger and Melack 1981）。由于海洋总呼吸量与自生生产量之比大于 1.0，有研究者提出海洋是一个净异养系统的有意思的假设（Smith and MacKenzie 1987，Serret et al. 2001，del Giorgio and Duarte 2002）。然而，净呼吸作用可能仅局限于近岸地区和热带海洋区域，洋流环流中心区域光合作用和呼吸作用一般接近平衡（Williams 1998，Hoppe et al. 2002，Riser and Johnson 2008）。

9.5 沉积成岩作用

9.5.1 有机成岩作用

海底沉积环境寄居者的代谢速率较慢（D'Hondt et al. 2002，Roy et al. 2012），古菌可能是优势群落（Lipp et al. 2008）。细菌存在于 500 m 深的大洋沉积物中（Parkes et al. 1994，Schippers et al. 2005，D'Hondt et al. 2004），在加拿大纽芬兰岛附近海域的 1626 m 海底发现活细菌，该处环境温度达 60~100℃，这是目前已知的最深的生物圈地壳边界（Roussel et al. 2008）。由于一些深海沉积物年龄很大（如 1.11 亿年，Roussel et al. 2008），所以除了最不易降解的有机质外，其他有机质都已消失。因此，海洋沉积物活生物圈可能含有 $100 \times 10^{15}\ g\ C$（Parkes et al. 1994，Lipp et al. 2008），相当于约 15%的陆地生物量（第 5 章）。注意这些活生物量仅仅是海洋沉积环境总有机碳量的很小一部分（Hartgers et al. 1994，表 2.3）。

沉积后沉积物化学组成发生变化的过程被称为成岩作用。各种成岩形式是微生物过程的结果，这些过程按一定的氧化还原反应顺序进行（第 7 章）（Thomson et al. 1993，D'Hondt et al. 2004）。在沉积物表面几厘米内，NO_3^-和 Mn^{4+}被有机质的厌氧氧化作用所消耗。NO_3^-从上覆水扩散进入沉积物，一些游离微生物将 NO_3^-传送到沉积物内进行反硝化作用（Prokopenko et al. 2011）。沉积氮可在厌氧条件下，与 Mn^{4+}- Mn^{2+}还原反应耦合，被氧化成 NO_3^-，即异氧硝化作用（Hulth et al. 1999）。有些情况下，在亚氧化带，Mn^{3+}积累于 Mn 氧化物中，随着氧化还原电位升高或下降，Mn^{3+}可作为电子受体或供体（Anschutz et al. 2005，Trouwborst et al. 2006）。

与淡水沉积物一样，Mn 还原带之下是 Fe 还原带和 SO_4^{2-}还原带（图 9.10）。硫酸盐

还原作用使海洋有机沉积物发生实质性的成岩作用（Froelich et al. 1979，Berner 1984）。在海洋环境中，硫酸盐还原释放还原性硫化合物（如 H_2S），以及形成黄铁矿累积于沉积物中［式（7.19）和式（7.20）］。黄铁矿生成速率常受限于有效铁量（Boudreau and Westrich 1984，Morse et al. 1992），因此只有一小部分硫化物以黄铁矿形式累积，而剩余部分逸入沉积物上层被再氧化（Jorgensen 1977，Thamdrup et al. 1994）。当硫酸盐还原速率特别高时，还原气体也可能逸入水体。其他代谢耦合作用，如黄铁矿被 NO_3^-、Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 厌氧氧化过程，当含有这些底物的沉积物层相混合时常能看到（Schippers and Jorgensen 2002）。

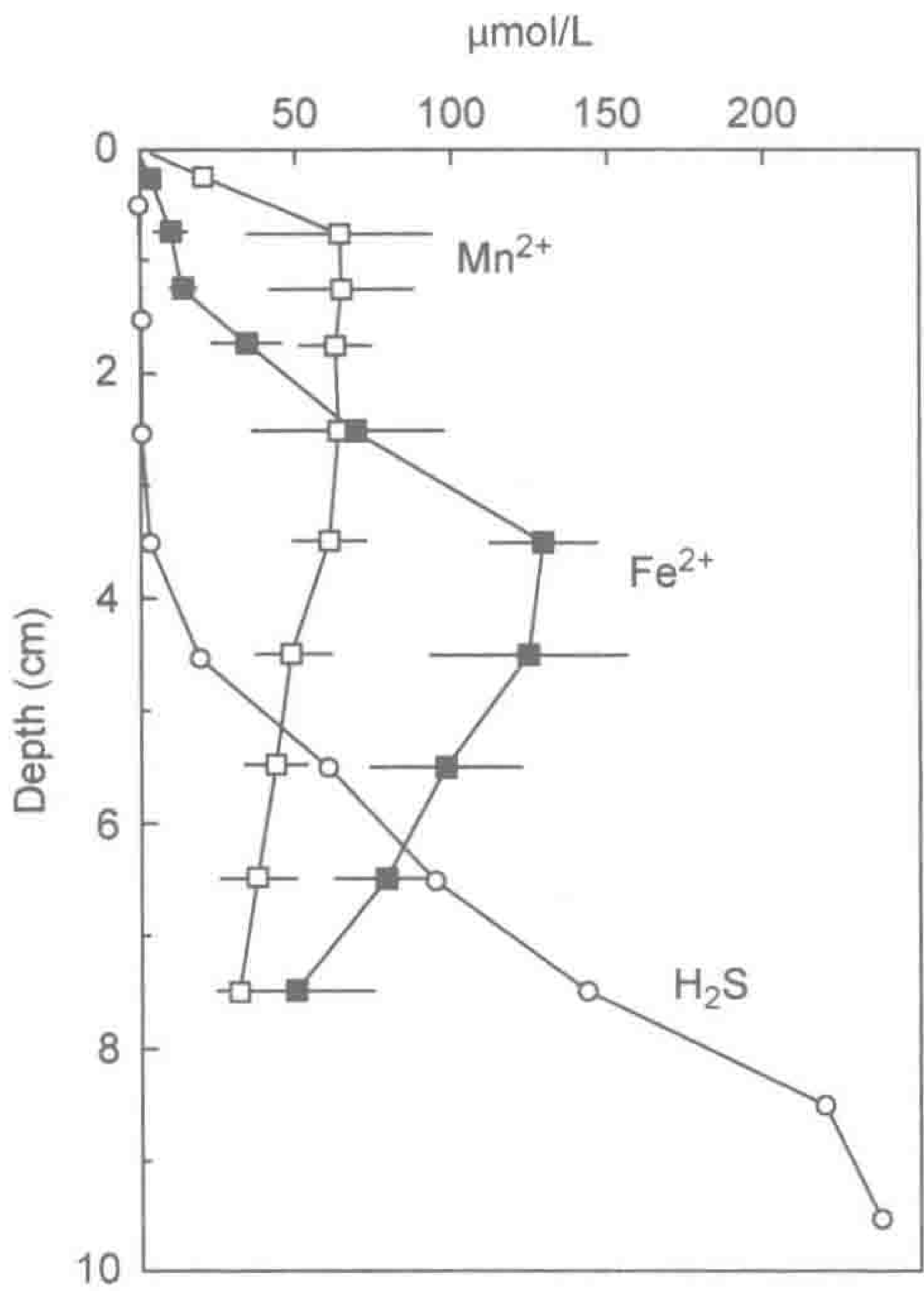


图 9.10　丹麦沿岸沉积物孔隙水 Mn^{2+}、Fe^{2+} 和 H_2S 分布，给出了 Mn 还原层、Fe 还原层和 SO_4 还原层的大致深度。

来源：Thamdrup et al.（1994）

图中文字：Depth：深度。

近年来有研究报道，在海洋沉积物中，氧化/还原反应通过电子流在局部氧化还原电位梯度之间传递电子（Nielsen et al. 2010）。*Thiopioca* 属的成膜细菌（mat-forming bacteria）通过细胞间传递形成空间联系，它们从上覆水体捕获 NO_3^-，然后经细胞间传递至沉积物内，氧化沉积物深层由硫酸盐还原作用产生的硫化物（Fossing et al. 1995）。*Thiopioca* 属细菌与贝氏硫细菌（*Beggiatoa*）有关，贝氏硫细菌在沉积物表面氧化向上扩散的 H_2S。

在有机质丰富的沉积物中，硫酸盐还原作用可能发生在沉积物表面几厘米内，该区域的 O_2 被有氧呼吸作用消耗殆尽（Thamdrup et al. 1994）。各种厌氧代谢途径随深度增加、温度上升而加强，使埋藏有机质释放乙酸（Wellsbury et al. 1997，Weston and Joye 2005）。同时，有机质被粘土和铁矿物吸附后可阻碍降解作用，从而得以保存（Keil et al. 1994，Kennedy et al. 2002a，Lalonde et al. 2012）。

全球 9%~14%的沉积有机碳可被厌氧呼吸作用氧化，尤其是硫酸盐还原作用（Lein 1984，Henrichs and Reeburgh 1987）。硫酸盐还原作用对有机质丰富的近岸沉积物来说，比大洋沉积物更重要（Skyring 1987，Canfield 1989b，1991）。近岸环境具有高 NPP 特征，向沉积物表面输送大量有机颗粒。硫酸盐还原作用一般随总沉积速率增加而加强，近大陆区域沉积速率最大（Canfield 1989a，1993）。

当有机质掩埋在近岸沉积物中时，缺氧条件迅速形成。在美国北卡罗来纳州外海的海洋盆地中，Martens 和 Val Klump（1984）发现每年沉积 149 mol $C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$，每年呼吸作用消耗其中的 35.6 mol $C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$。呼吸作用途径包括好氧呼吸作用占 27%，产 CO_2 硫酸盐还原作用占 57%，产甲烷作用占 16%。相反，太平洋深海沉积物的碳埋藏通量仅 0.005 mol $C\cdot m^{-2}\cdot yr^{-1}$（D'Hondt et al. 2004）。近岸环境促进沉积有机碳的加氢反应，通常来自硫酸盐还原细菌产生的 H_2S（Hebting et al. 2006）。这些还原有机残留物难以被降解，可能是化石石油形成的前体物（Gelinas et al. 2001）。

有机碳掩埋速率完全决定于沉积速率（图 9.11，Muller and Suess 1979，Betts and Holland 1991）。近岸环境中有机质大量累积可能与区域高 NPP（Bertrand and Lallier- Verges 1993）、快速掩埋（Henrichs and Reeburgh 1987，Canfield 1991）、有机质厌氧降解效率低（Canfield 1994，Kristensen et al. 1995）等有关。与土壤（第 5 章）相似，有机质在海洋沉积物的长期保存因其在矿物表面吸附而增强（Keil et al. 1994，Mayer 1994）。

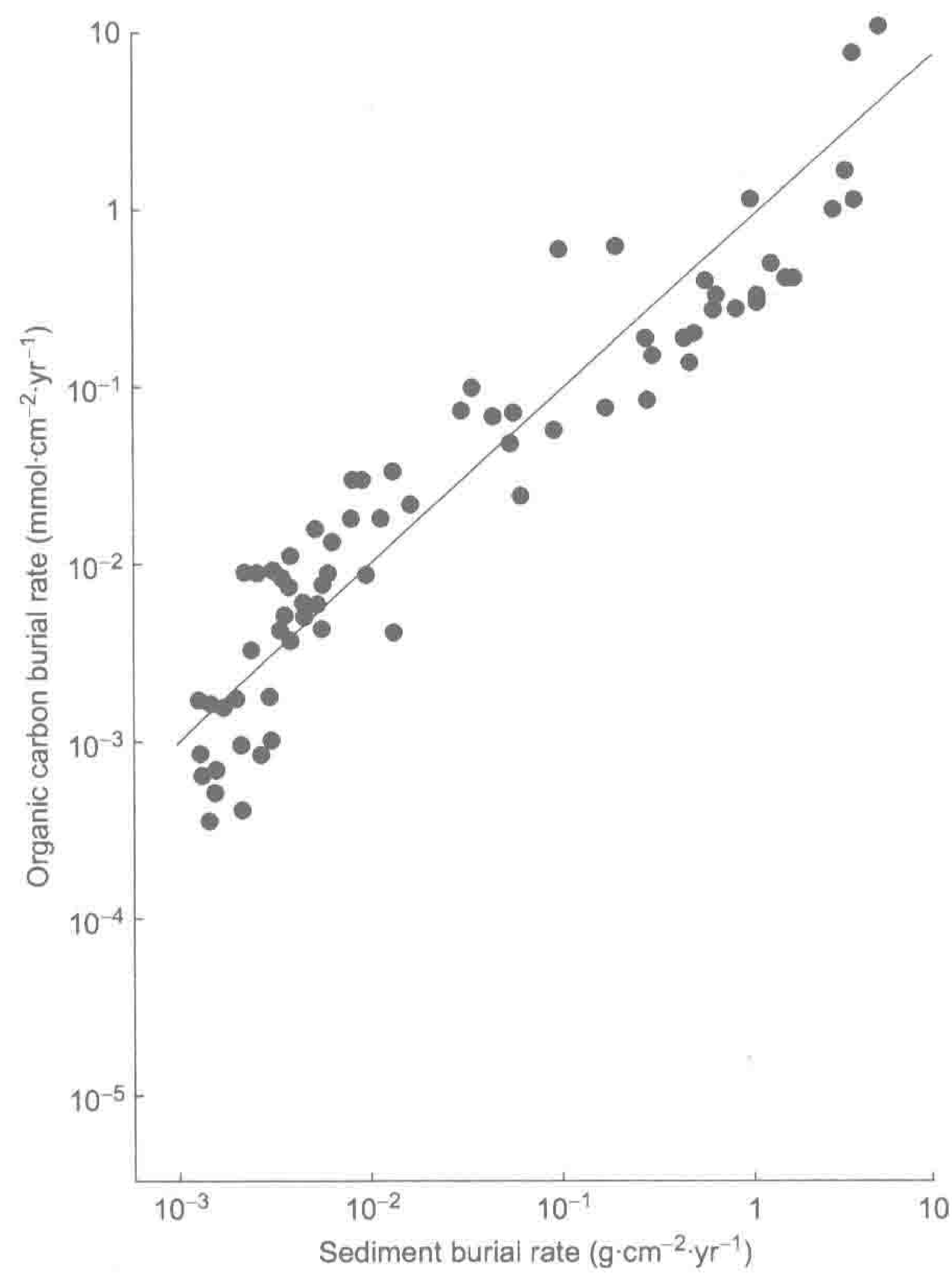


图 9.11　海洋沉积物有机碳掩埋速率与总沉积速率的关系。

来源：Berner and Canfield（1989），美国 *Science* 杂志授权使用。

图中文字：Organic carbon burial rate：有机碳掩埋速率；Sediment burial rate：沉积物掩埋速率。

相反，远洋海域 NPP 较低，降低了颗粒有机质向下沉积通量，也降低了总沉积速率。这些海域沉积物一般是好氧的（Murray and Grundmanis 1980，Murray and Kuivila 1990），因此，好氧呼吸作用超过硫酸盐还原作用成为主要因子（Canfield 1989b，Hartnett and Devol 2003）。只有很少的有机质残留供深层沉积物硫酸盐还原作用所用（Berner 1984）。在近岸和外海栖息地，沉积物中有机碳含量与黄铁矿硫含量呈显著正相关（图 9.12），但黄铁矿沉积作用是以消耗有机碳为代价的，即



$$8FeO + 16CH_2 + 16SO_4^{2-} \rightarrow 15O_2 + 8FeS_2\downarrow + 16HCO_3^- + 8H_2O \qquad (9.2)$$

因此，海洋环境净生态系统生产量由总沉积有机碳和沉积黄铁矿之和表示，沉积黄铁矿源于有机碳还原硫的反应［式（9.2）］。

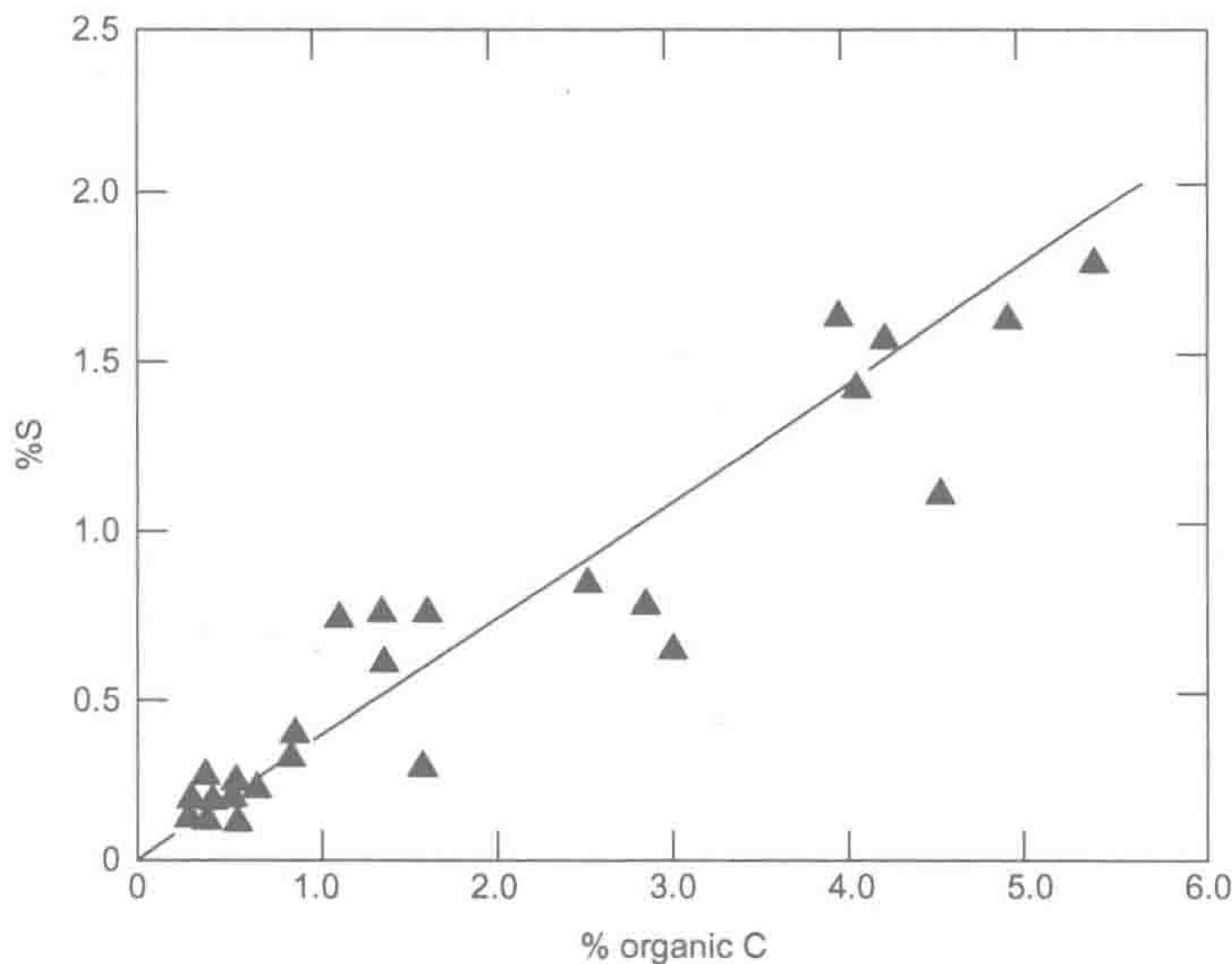


图 9.12　海洋沉积物黄铁矿硫含量与有机碳含量的关系。
来源：Berner（1984）
图中文字：S：硫；organic C：有机碳。

还原化合物（有机碳和黄铁矿）的永久性埋藏对地球大气 O_2 累积做出了重要贡献（第 3 章）。有机碳对 O_2 累积贡献的摩尔分子比为 1.0，而黄铁矿贡献的摩尔分子比近 2.0（Raiswell and Berner 1986，Berner and Canfield 1989）。在多数海洋页岩，C/S 重量比约为 2.8，相当于摩尔比为 7.5（Raiswell and Berner 1986）。因此，整个地质年代黄铁矿中还原硫的沉积贡献了约 20%的大气 O_2。在大陆快速抬升、侵蚀和沉积时期，大量的有机物质和黄铁矿被掩埋，而大气 O_2 浓度增加（Des Marais et al. 1992）。大气 O_2 浓度升高增加了海洋沉积物的好氧降解作用，消耗 O_2 并限制大气 O_2 浓度进一步增加（Walker 1980）。

在第 7 章，我们知道氧化还原电位调控着沉积物微生物的厌氧代谢顺序。产甲烷作用层在硫酸盐还原作用层之下，这是因为硫酸盐还原菌对还原态底物竞争更高效。由于海水含有高浓度的 SO_4，海洋沉积物的产甲烷作用十分有限（Oremland and Taylor 1978，Loveley and Klug 1986，D'Hondt et al. 2002）。几乎所有的产甲烷作用是 CO_2 还原作用，乙酸一般在沉积物 SO_4 被完全去除前已被消耗（Sansone and Martens 1981，Crill and

Martens 1986，Whiticar et al. 1986）。然而，对 CO_2 和乙酸利用的季节性变化是微生物对温度响应的结果（Martens et al. 1986）。

在一些沉积物中，甲烷在寒冷和高压条件下与水结晶形成甲烷水合物或包合物（clathrates），当被带到地球表面时，甲烷水合物不稳定从而挥发 CH_4（Zhang et al. 2011b，图 9.13）。甲烷水合物（包合物）受到广泛关注，一是因为其作为天然气的经济来源，二是担心因气候变暖引起包合物灾难性地释放巨量甲烷进入大气，加剧气候变暖（Archer et al. 2009）。在最近一次冰期的末期，气候变暖引起的甲烷大量排放证据是有争议的（Kennett et al. 2000，Petrenko et al. 2009，Sowers 2006）。



图 9.13　从冷冻包合物挥发的甲烷可在地球表面燃烧。
来源：Gary Klinkhammer 拍摄，美国国家航空航天局友情授权使用。

在深层沉积物产生的甲烷向上扩散时，将被甲烷营养菌（AOM）厌氧氧化，在缺氧条件下分别以 SO_4^{2-}、Mn^{4+}和 Fe^{3+}作为电子受体（Reeburgh 2007，Beal et al. 2009）。一些厌氧甲烷营养菌是古细菌，可与硫酸盐还原菌形成共生体（Hinrichs et al. 1999，Boetius et al. 2000，Michaelis et al. 2002）。当沉积物有机质含量较低时，硫酸盐还原速率受向上扩散的甲烷通量单一因子控制，这是因为甲烷提供了代谢所需的有机底物（Hensen et al. 2003，Sivan et al. 2007）。深层沉积物中甲烷营养古菌已知可固氮来维持它们的生长，因为沉积物的硝酸盐已被反硝化作用消耗（Dekas et al. 2009）。

释放自海洋沉积物、自然渗出、热液口的甲烷在未到达水面之前被微生物轻易地氧化了（Iversen 1996）。例如，墨西哥海湾深海油井喷出的大量天然气在到达水面之前已被氧化（Kessler et al. 2011）。相对于大气，一些海域的表层海水为 CH_4 过饱和（Ward et al. 1987，Kelley and Jeffrey 2002）。这些甲烷产生于下沉有机颗粒分解过程的产甲烷作用（Scranton and Brewer 1977，Burke et al. 1983，Karl and Tilbrook 1994，Holmes et al. 2000）。甲烷在海水中溶解度不高，但与其他来源相比，由海洋进入大气的全球甲烷通

量（约 $10 \times 10^{12}\ g \cdot yr^{-1}$）很小（Liss and Slater 1974，Conrad and Seiler 1988，Reeburgh 2007，表 11.2）。

9.5.2 生源碳酸盐

大量的海洋生物通过以下反应把碳酸盐沉积在骨骼和保护性组织中：



$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \quad (9.3)$$

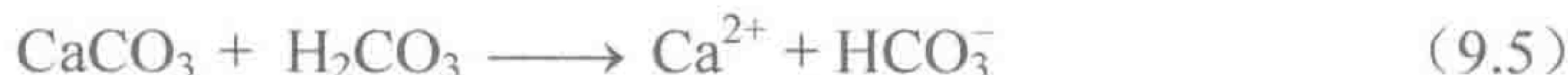
蛤、牡蛎和其他经济贝类是显而易见的例子，但大量的 $CaCO_3$ 则是由开放海域的有孔虫类、翼足类动物和其他小型浮游动物产生的（Krumbein 1979，Simkiss and Wilbur 1989）。一些在鱼内脏中形成的碳酸盐随其粪粒进入深海（Wilson et al. 2009）。颗石藻（coccolithophores）是一群海洋藻类，为开放海域海底提供大量 $CaCO_3$[①]。这些海洋生物的年 $CaCO_3$ 产量远大于河流径流向海洋持续输入的 Ca 量（Broecker 1974，Feely et al. 2004）。然而，并不是所有的 $CaCO_3$ 都永久地储存在沉积物中。

从海洋表面下沉的有机质在深海降解释放 CO_2。相对于大气，深海海水呈 CO_2 超饱和状态，这是由于长期与表层海水分隔和呼吸产生 CO_2 累积所致。在深海海水低温和高压条件下，CO_2 溶解度增加（注：打开一瓶温暖充压的碳酸饮料时，CO_2 会产生气泡）。由于深海海水 CO_2 的累积，产生碳酸，使 $CaCO_3$ 不饱和：



$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3 \quad (9.4)$$

当产碳酸盐生物的骨骼残骸沉入深海后会被溶解：



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (9.5)$$

生物残骸的溶解增加了深海海水的碱性，基本与其 HCO_3^- 浓度相当。小颗粒生物残骸沉底过程中可完全被溶解，而大颗粒残骸可能仍有残留，该溶解过程构成了沉积物成岩过程的一部分（Honio et al. 1982，Berelson et al. 1990）。无论是好氧还是厌氧过程，海洋沉积物的有机物降解产酸，加速了其共沉积生源碳酸盐的溶解速率（Jahnke et al. 1997，Ku et al. 1999，Berelson et al. 1990，Wenzhofer et al. 2000）。

$CaCO_3$ 溶解开始深度的海水层被称为碳酸盐溶解层，是碳酸盐饱和深度（CSD）的一个指标，在这一深度海水的 $CaCO_3$ 呈不饱和状态。南太平洋的 CSD 约为 3000 m，大西洋为 4000~4500 m（Biscaye et al. 1976，Berger et al. 1976，图 9.14）。再略深一点，到达碳酸盐补偿深度（CCD）时，碳酸盐下沉通量与其溶解速率达到平衡，因此没有碳酸盐沉积物产生（Kennett 1982）。太平洋较浅的 CSD 和 CCD 是由于其深海海水的年龄古老，呼吸释放的 CO_2 累积量较大所致（Li et al. 1969）。下沉 $CaCO_3$ 的溶解意味着钙质沉积物只能发现于浅海盆地，在大多数深达 4500 m 以上的远洋区域不存在碳酸盐沉积物。海洋表层每年产生约 $10 \times 10^{15}\ g \cdot yr^{-1}$ $CaCO_3$，其中约 $0.8 \times 10^{15}\ g \cdot yr^{-1}$ 保存在深海沉积物中（Berelson et al. 2007，Feely et al. 2004）。

加上浅水沉积物碳酸盐储量（$2.2 \times 10^{15} g$，Milliman 1993），基于海洋总碳酸盐沉积量估值的 Ca 消耗量超过了输入海洋 Ca 通量的估值，表明海洋 Ca 收支至今仍未达到稳态。目前海洋沉积物沉积的有机碳与碳酸碳重量比约为 0.20，接近地球沉积清单的比值（0.26，表 2.3）。

---

① 注意由浮游植物产生的碳酸盐沉积物为光合作用提供了一部分 CO_2，减少了海水的 CO_2 净吸收量（Robertson et al. 1994）。

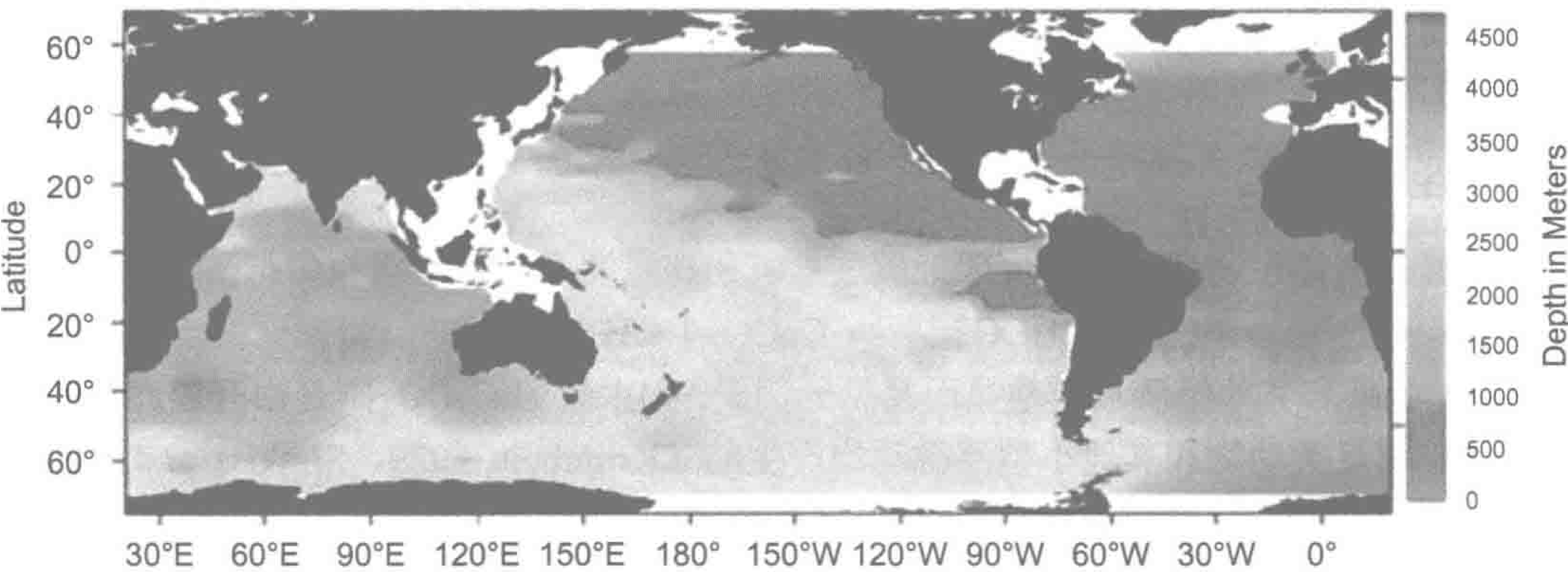


图 9.14 世界海洋碳酸盐饱和深度。
来源：Feely et al.（2004）
图中文字：Latitude：纬度；Depth in Meters：深度（m）。

许多碳酸盐溶解研究都使用沉积物收集器，将收集器固定在不同深度海水中捕获下沉颗粒物。在多数海域，生源颗粒物是沉积物收集器捕获的主要组分，而多数 $CaCO_3$ 以方解石形态被捕获。然而，翼足类动物残体骨骼组织中的霰石（aragonite）是另一种 $CaCO_3$ 形态沉降。沉降到深海的生源碳酸盐中高达 12%是霰石（Berner and Honio 1981，Betzer et al. 1984）。霰石向下沉降常被忽略，这是由于霰石比方解石更容易溶解，在长期定位沉积物收集器中因其溶解而很难发现。霰石的碳酸盐溶解层通常在 500~1000 m 深（Milliman et al. 1999，Feely et al. 2004）。

地球化学家困惑已久的是，虽然地质记录中有大量的白云石［(Ca，Mg) CO_3］沉积，并且海水 Mg 浓度很高，但现今海洋并没有大量的白云石沉积。只有少数生物的骨骼碳酸盐中沉积有镁方解石，但根据热力学原理，海洋沉积物中的方解石应转化为白云石（Malone et al. 1994）。Baker 和 Kastner（1981）发现白云石的形成过程受 SO_4^{2-} 限制，但白云石能在富含有机质的海洋沉积物中形成，因为在这些沉积物中 HCO_3^- 丰富，并且 SO_4^{2-} 被硫酸盐还原反应消耗殆尽［式（9.2），Baker and Burns 1985］。在实验室，白云石能在硫酸盐还原菌（脱硫弧菌）的培养基中沉积（Vascencelos et al. 1995）。因此，白云石的沉积作用直接与海洋沉积物生物地球化学相关。虽然在地质年代白云石曾是海洋重要的 Mg 汇，但它对现代海水 Mg 移除贡献很小。

大气 CO_2 浓度上升使其在海水中的溶解量也增加，增加海水酸度［式（9.4）］，潜在地增加生源碳酸盐的溶解［式（9.5），Hoffman and Schellnhuber 2010］。已有大尺度的观测表明，太平洋表层海水 CO_2 溶解量增加，在过去 15 年海水 pH 下降 0.06（Takahashi et al. 2006，Byrne et al. 2010，Dore et al. 2009）。以霰石为主的珊瑚礁近年来大量丧失，可能是海水酸化的最直接后果（Kleypas et al. 1999，Hoegh-Guldberg et al. 2007，Feely et al. 2012），升高的海水酸度还影响一大类浮游生物碳酸盐骨骼形成的能力（Riebesell et al. 2000，Orr et al. 2005）。以霰石沉积为主的物种可能受到的影响最严重（Gruber et al. 2012）。不同物种对海水酸化的不同响应（Iglesias-Rodriguez et al. 2008）预计会干扰现有海洋生态系统食物网结构。当然，海水 pH 降低可被碳酸盐溶解作用所缓冲［式（9.5）］，但不受节制的 CO_2 排放可能在未来几个世纪里使海水 pH 下降 0.7 个单位，是过去 3 亿

年间从未观测到巨大变化（Zeebe et al. 2008，Honisch et al. 2012）。

9.6　生物泵：海洋碳循环模型

海水 CO_2 溶解量与大气 CO_2 浓度有关［Henry's Law，式（2.7）］。CO_2 溶解量随风速增加，这是因为风可增强表层海水湍流[①]和气泡向下传输量（Watson et al. 1991，Wanninkhof 1992，Farmer et al. 1993）。根据式（2.4）和式（9.3）（Archer 1995），CO_2 在海水中溶解与 HCO_3^- 形成无关。海水 CO_2 溶解度决定于温度，0℃的 CO_2 溶解度是 20℃的两倍（Broecker 1974）。

海洋表面 1 mm 的海水温度（即海洋"皮肤"温度）对海洋-大气通量十分关键。由于海洋表面的蒸发作用，海洋皮肤温度比下层海水约低 0.3℃（Robertson and Watson 1992）。除了上升流海域，相对于大气 CO_2 浓度，表层海水 CO_2 均未达到饱和（Takahashi et al. 1997），存在向海的净 CO_2 通量。事实上，过去几十年来海水水溶性无机碳浓度不断增加，可能是大气 CO_2 浓度不断增加的结果（图 9.15，Takahashi et al. 2006，Inoue et al 1995，Peng et al. 1998，Sabine et al. 2004，Dore et al. 2009）。

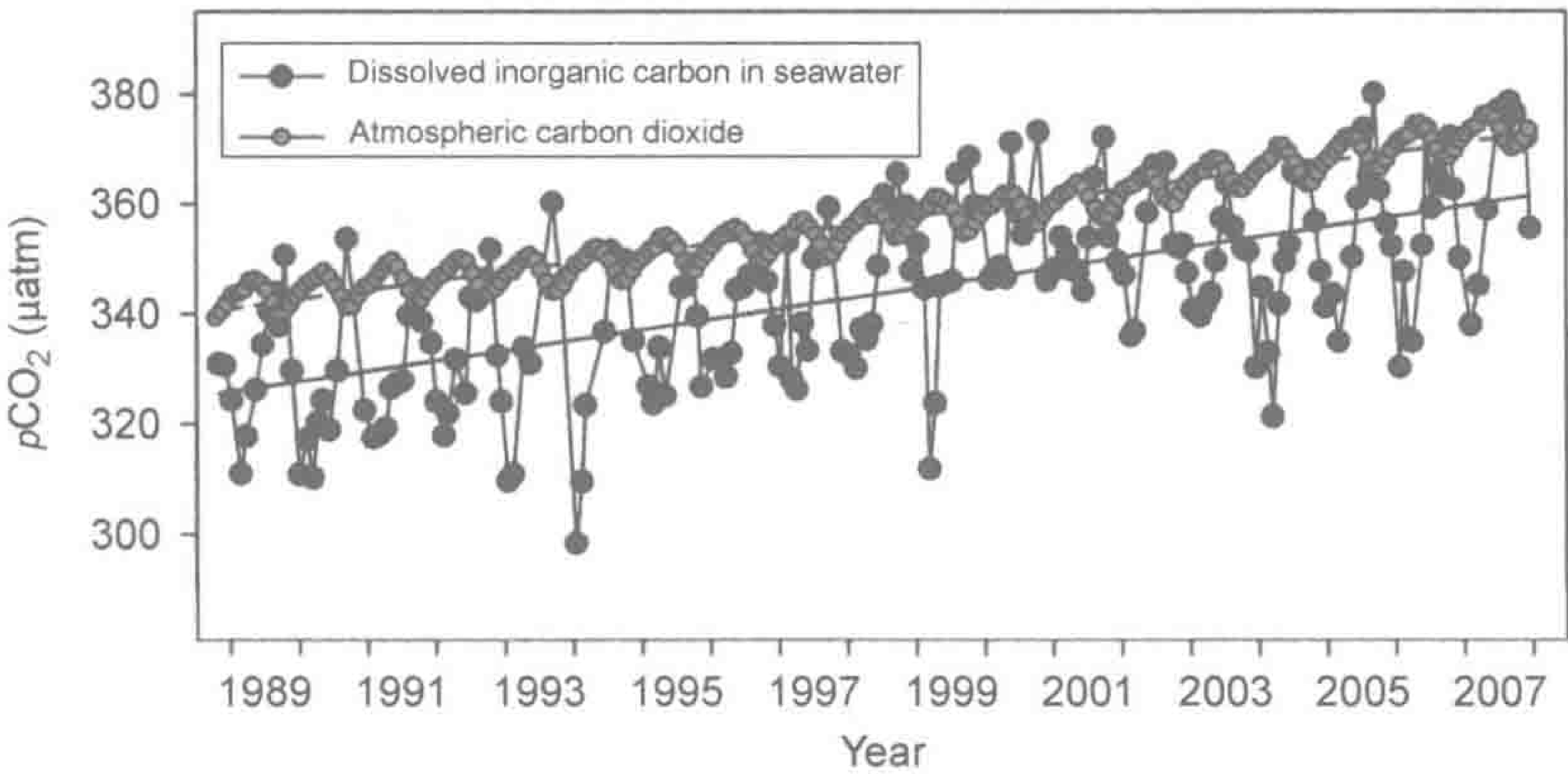


图 9.15　自 1989 年以来美国夏威夷莫纳罗亚山大气 CO_2 浓度（pCO_2）和海水水溶性 CO_2 浓度（水溶性无机碳+总碱度）。

来源：Dore et al.（2009），美国国家科学院授权使用。

图中文字：Dissolved inorganic carbon in seawater：海水水溶性无机碳；Atmospheric carbon dioxide：大气 CO_2。

大部分进入深海的 CO_2 发生在极地纬度的寒冷海水下沉流海域。当寒冷海水与当今 400 ppm 的大气 CO_2 达到平衡时，下沉流携带进入深海的 CO_2 量要高于 300~500 年前 280 ppm 大气 CO_2 浓度时的量，即现在深海海水的 CO_2 浓度的历史来源。Brewert 等（1989）认为由于 20 世纪大气 CO_2 浓度的全球性上升，北大西洋深海海水现在携带着 0.26×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$ 的深海洋流南行。

另外，由于光合作用，多数海域的表层海水处于不同程度的 CO_2 不饱和状态。下沉有机质把碳从表层海水中移走，并由新溶解的大气 CO_2 替代。Taylor 等（1992）在太平

① "活塞速率（piston velocity）"一词常被用于描述气体与海水的混合作用。例如，CO_2 的活塞速率为 5 $m \cdot d^{-1}$，表明大气 CO_2 浓度与海平面下 5 m 内的海水达到平衡，如同每天用活塞把气体压入一样。

洋东北部海域发现，46 天内向下的净碳传输量包括活细胞（2 g C·m^{-2}）和死细胞（17 g C·m^{-2}）的沉降，以及涡流引起的活细胞向下混合作用（3 g C·m^{-2}）。因此，生物过程将表层海水水溶性无机碳（CO_2）转化为有机碳并向下输送到海洋深水区。

如我们所知道的，沉积物的有机碳储量不到 1%的海洋 NPP，因此，大多数下沉有机碳被细菌呼吸作用分解，几百年后通过上升流以 CO_2 返回大气。然而，没有海洋生物的话，大气 CO_2 浓度应比现在的浓度高很多，可能高达 470 ppm（Broecker and Peng 1993）。末冰期大气 CO_2 浓度较低的现象可以由高海洋 NPP 和高活性的"生物泵"来解释（Broecker 1982，Paytan et al. 1996，Kumar et al. 1995a）。

生物泵把其他形式的碳输送到深海。回忆一下表层海水浮游生物生产量和释放的 DOC 量，当 DOC 随下沉海水输送到深海，一部分被呼吸消耗。随着深层海水循环作用，海水 DOC 浓度在大西洋最高，在印度洋和太平洋较低，这是因为印度洋和太平洋深层海水年龄要老些（Hansell and Carlson 1998a）。

最后，$CaCO_3$ 生成和沉降也将碳输入深海。多数 Ca^{2+}来源于陆地风化作用，在河水中被 $2HCO_3^-$平衡（图 1.3）。无论 $CaCO_3$ 被保存在浅海钙质沉积物中还是下沉到深海中，每个 $CaCO_3$ 分子携带一个 CO_2 分子，并留一个 CO_2 分子在海洋表面［式（9.3)］。全球 $CaCO_3$ 沉积的碳汇大约是有机沉积物碳汇的 4 倍（Li 1972）。近海环境沉积了大量的 $CaCO_3$ 和有机碳，而沉降到深海的 $CaCO_3$ 与 H^+反应溶解，生成 Ca^{2+}和 HCO_3^-，HCO_3^-上升流海域返回表层海水［式（9.5)，Berelson et al. 2007］。

因此，生物泵通过三个过程将大气 CO_2 输送到深海：部分 NPP 的沉降、海水 DOC 的下沉流和碳酸盐骨骼残骸的沉降（图 9.16）。这些生物地球化学过程被寒冷海水下沉流溶解的大量 CO_2 背景通量所掩盖[①]。生物泵是对生物圈活力变化的响应，而随寒冷海水下沉的溶解 CO_2 是对大气 CO_2 浓度变化和深层海水循环的响应。

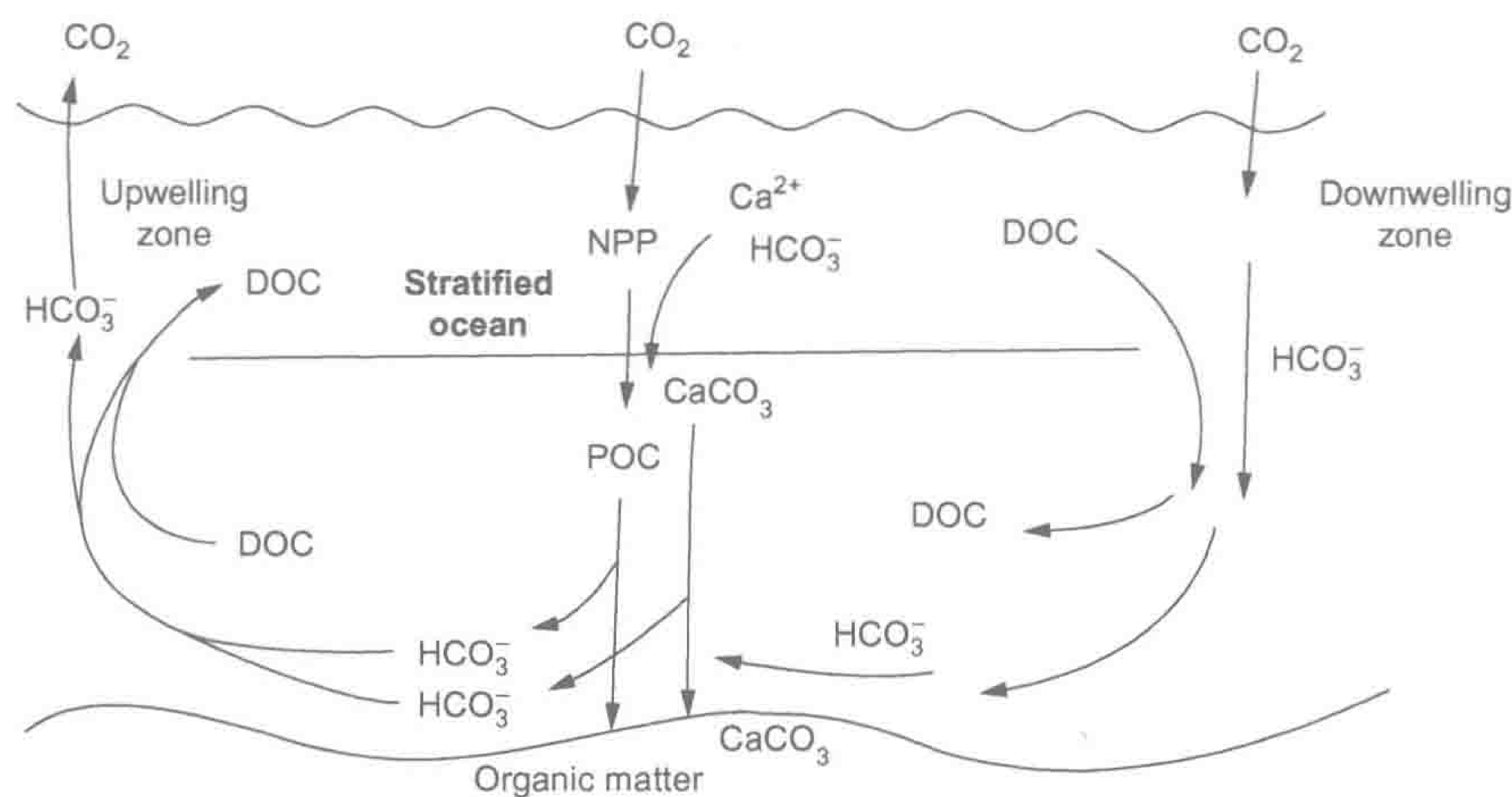


图 9.16 海洋生物泵，包括表层海水中有机质（POC）和碳酸盐骨骼形成及其沉降、海水 DOC 和碳酸氢根的下沉流的深海输送。

图中文字：Upwelling zone：上升流区；Stratified ocean：分层海洋；Organic matter：有机质；Downwelling zone：下沉流区。

① 在讨论生物泵时，一些研究者将 NPP 沉降称为"软组织泵"，把碳酸盐沉降称为"硬组织泵"，两者区别于溶解泵，即下沉海水的 CO_2 溶解。

与海水的溶解平衡控制着大气 CO_2 浓度，但当大气 CO_2 的变化超过海洋的缓冲容量时，溶解平衡就不再稳定。陆地光合作用的季节性循环和化石燃料的燃烧是超过海洋缓冲容量影响大气 CO_2 浓度的两个快速过程。因此，我们观察到大气 CO_2 的季节性波动和浓度呈指数曲线上升（图 1.1）。如果给予足够的时间，海洋能够溶解几乎所有化石燃料释放的 CO_2，大气 CO_2 浓度将再次达到平衡，稳定在略高于现在的水平（Laurmann 1979，Archer et al. 1998）。海洋吸收大量 CO_2 使海水酸化，海洋碳酸盐的溶解可中和这一酸化作用。

已有大量模型被构建用于解释海洋对高浓度大气 CO_2 的响应（Bacastow and Bjorkstrom 1981，Emanuel et al. 1985b）。大多数模型的构建以水质点（parcels of water）在简化海洋盆地循环，计算没有混合发生的各层海水间 CO_2 扩散。图 9.17 显示了一个多模块模型，表层海水被分为寒冷极地海水和温暖海水。在这一模型中，寒冷海水向下

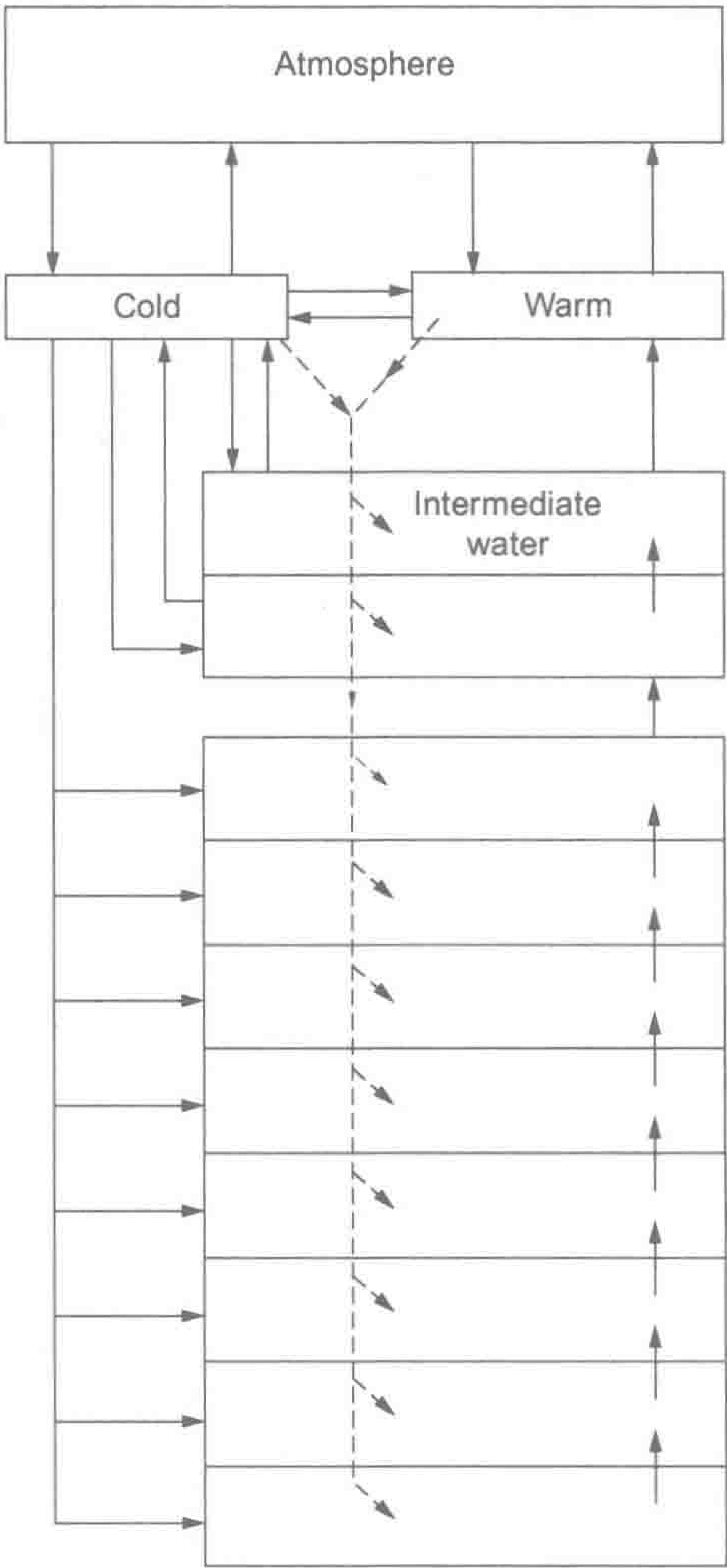


图 9.17 海洋箱式扩散模型，将海洋表层分为寒冷极地海水和其他纬度温暖海水。极地寒冷海水通过下沉作用与深海海水的混合。其他交换通过扩散实现。

来源：Emanuel et al.（1985a）

图中文字：Atmosphere：大气；Cold：寒冷；Warm：温暖；Intermediate water：中层海水。

与 8 层深层海水混合，而上升流把深层海水送回到海面，CO_2 被释放到大气。混合量是根据原子弹爆炸释放的 ^{14}C 和 $^{3}H_2O$ 进入海水的速率（Killough and Emanuel 1981）及已知的基于温度和压力的 CO_2 溶解常数函数（Sundquist et al. 1979，Archer 1995）计算的。然后，这些模型根据上述碳酸盐平衡反应来校正每一层海水化学性质。

根据 Henry 定理，随着大气 CO_2 浓度升高，我们预期海洋 CO_2 溶解量也升高。但表层海水对 CO_2 的吸收量有限，大气无法接触到大容量的深层海水。当 NPP 没有变化时，极地海域底层水的形成量限制了海水的 CO_2 吸收量。南大洋深层海水上升流和 CO_2 释放的减少对末冰期大气 CO_2 低浓度具有重要的影响（Francots et al. 1997，Kohfeld et al. 2005，Sigman et al. 2010，Kumar et al. 1995a）。相反，在末冰期末期，上升流增加导致大气 CO_2 浓度增加和温度上升（Burke and Robinson 2012）。

9.7 海洋养分循环

海洋净初级生产力受养分缺乏限制。在大陆架和上升流海域（图 9.8）养分有效性高，其生产量最大，而在外海海域因有效氮、磷、铁和硅浓度一般很低，导致生产量小。大部分海域表层海水测不到硝酸盐，仅浮游植物向海水输入毫微摩尔的氮（Glover et al. 1988）。死亡生物体和粪便的向下沉降不断将养分从表层海水移出。Shank 和 Trent（1979）在美国加利福尼亚州沿岸发现每天有 4%~22%的颗粒态氮（PON）从表层海水下沉损失。N、P、Si 在海洋表层的平均滞留时间远小于表层海水的平均滞留时间，而且这些元素浓度在表层和深层海水间存在巨大差异（图 9.18）。N、P、Si 在海水中不是保守元素，它们的行为受生命活动调控。

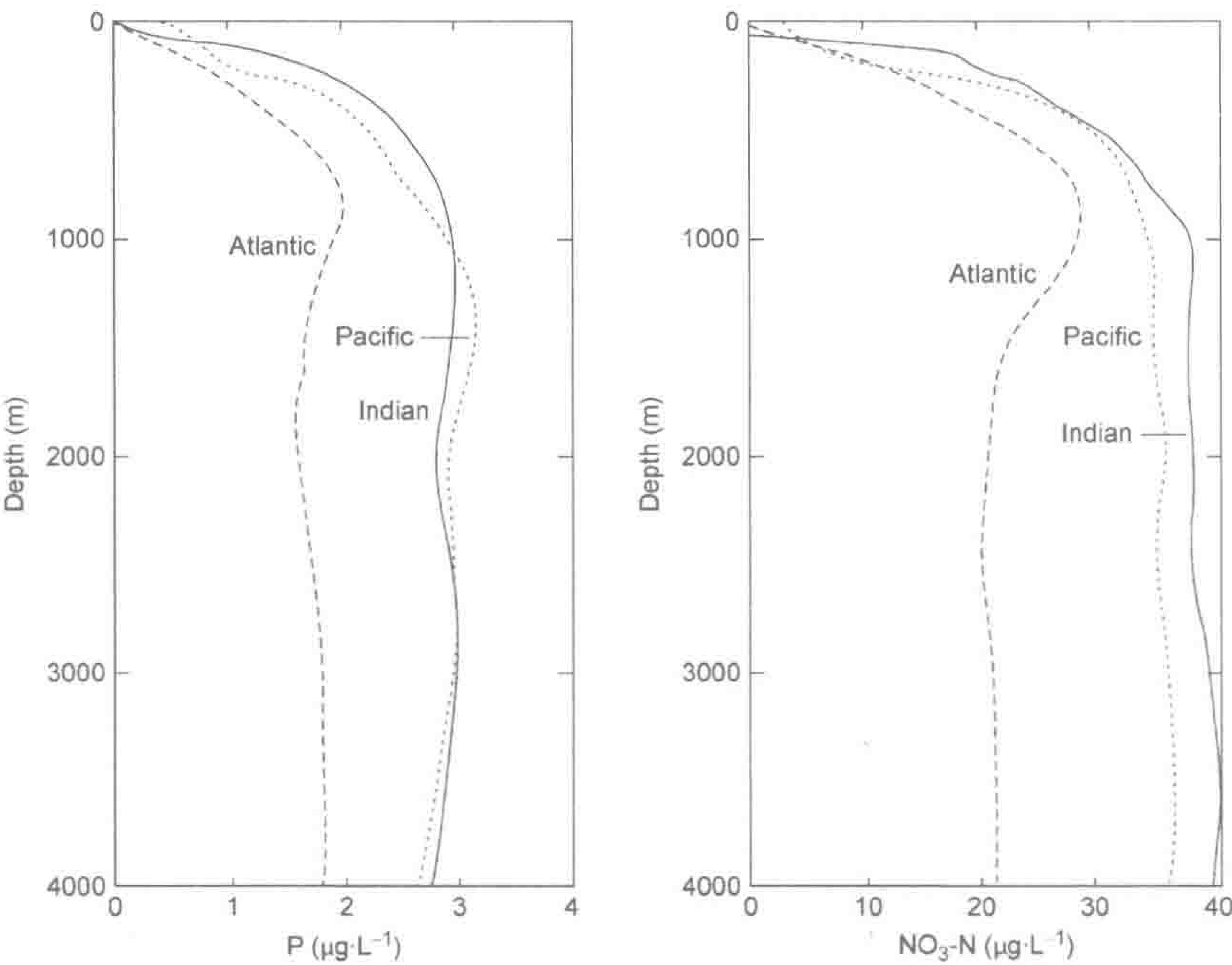


图 9.18 世界海洋海水磷和氮的垂直分布。

来源：Svedrup et al.（1942）

图中文字：Depth：深度；Atlantic：大西洋；Pacific：太平洋；Indian：印度洋。

养分在深层海水中再生，其浓度远高于表层海水。回忆一下，太平洋深层海水的年龄比大西洋的老一些，太平洋深层海水养分浓度也更高（图 9.18），这是因为太平洋深层海水接收下沉碎屑时间更久，并且在深层被再矿化释放。同样，大西洋养分浓度随南流北大西洋深层海水“年龄”的增长逐渐增加（图 9.19）。随海水下沉进入深海的 DOC 再矿化也释放养分（Hopkinson and Vallina 2005）。在全球海洋热盐循环的上升流海域，这些养分重新回到表层海水（图 9.3，Sarmiento et al. 2004）。

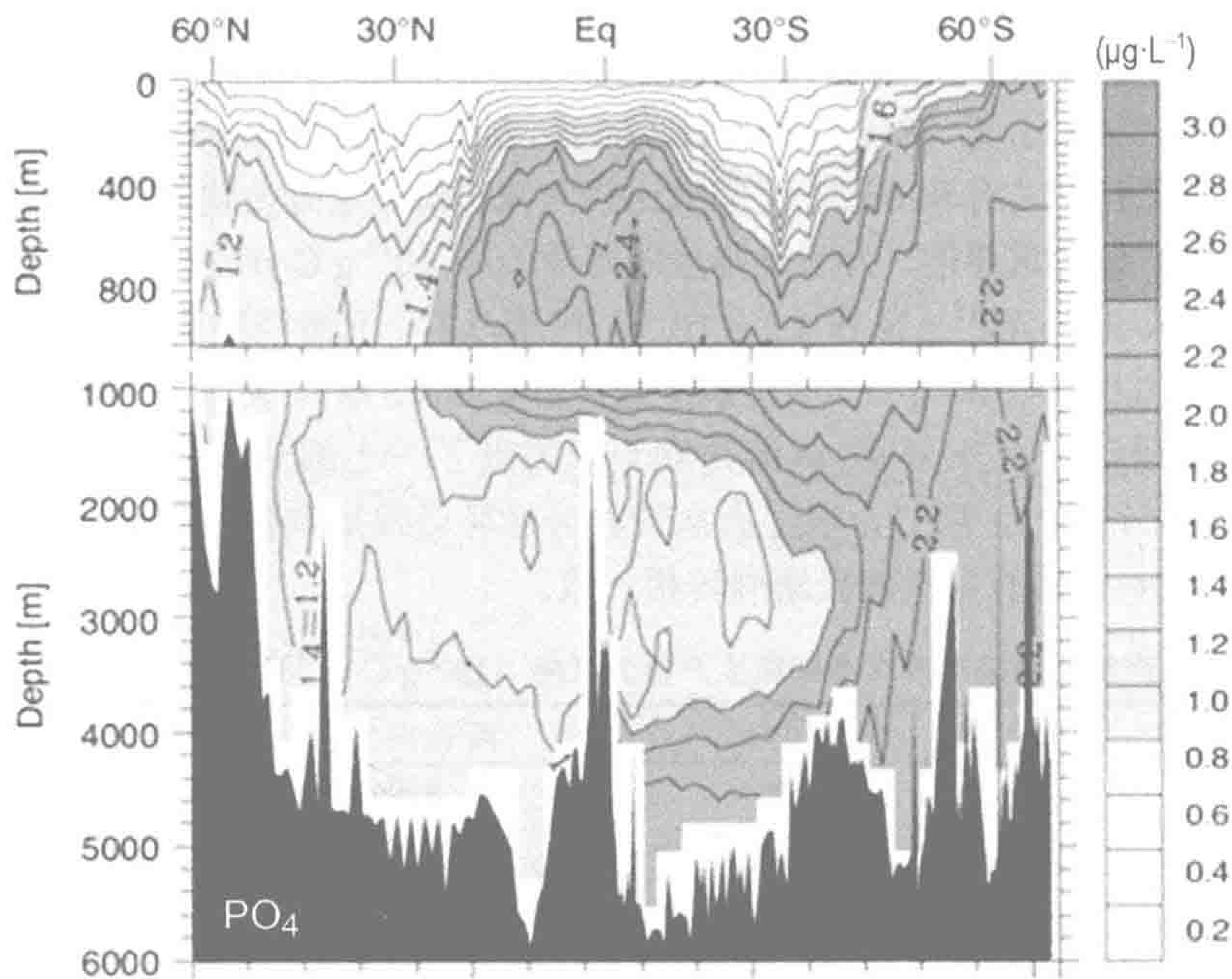


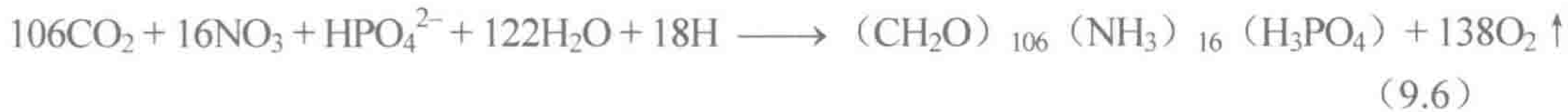
图 9.19　大西洋磷垂直分布，深层海水从北向南流时磷浓度增加。

来源：Sarmiento and Gruber（2006），普林斯顿大学出版社授权使用。

图中文字：Depth：深度。

9.7.1　内循环

1958 年 Albert Redfield 发表的文章在过去 50 多年被视为海洋生物化学的核心观点。Rddfield 指出，海洋浮游植物所含有的 N 和 P 与其 C 含量存在一个相当恒定的摩尔比，即 106C∶16N∶1P（Redfield et al. 1963）①，这是因为这些元素在光合作用和生长过程中被整合。



$$106CO_2 + 16NO_3 + HPO_4^{2-} + 122H_2O + 18H \longrightarrow (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2\uparrow \quad (9.6)$$

N/P 摩尔比为 16，可能代表了所有植物蛋白质和 RNA 合成需求间基础关系（Loladze and Elser 2011）。且不论主要海洋间养分水平的差异（图 9.18），上升流海水含有有效态 C、N 和 P（即 HCO_3^-、NO_3^-和 HPO_4^{2-}）比值约为 800C∶16N∶1P。因此，即使上升流海水具有很高的生产力，在氮和磷耗尽前只有 10%的 HCO_3^-为光合作用利用。Redfield（1958）指出生物区系决定了深层海水的氮、磷相对浓度，氮、磷的生物需求与上升流

① 相当于质量比 40C∶7N∶1P。因此，海洋浮游植物的 N/P 质量比小于陆地植物（约 15，第 6 章）。

海水中这些元素的有效性非常匹配（Holland 1978）。

认识到下沉流生源颗粒同时携带 $CaCO_3$ 和有机碳，Broecker（1974）重新计算了 Ridfield 比值，将 $CaCO_3$ 包括在内。他修正后的 Redfield 比值在下沉生源颗粒中为 120C：15N：1P：40Ca，上升流海水则为 800C：15N：1P：3200Ca。基于这两个比值，表层海水净生产力消耗掉上升流海水所有 N、P 的同时，仅同化了 1.25%的 Ca。虽然生源 $CaCO_3$ 是主要的海洋 Ca 库，但生物区系对表层海水有效态 Ca 的调控很微弱。因此，钙是海水中充分混合的保守元素（表 9.1）。

Redfield 比值是一个平均值。某一种群浮游生物的养分含量受季节和环境条件影响，可能不同于 Redfield 比值（Klausmeier et. 2004，Weber and Deutsch 2010）。然而，作为一个平均值，我们可应用 Redfield 比值来比较河流径流、上升传输和内部循环对表层海水年平均净生产量的重要性。为了维持全球海洋 50×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$NPP（表 9.2），浮游植物必须每年吸收 8.8×10^{15} g N 和 1.2×10^{15} g P（表 9.3）。河流径流向海洋输入约 0.050×10^{15} g $N{\cdot}yr^{-1}$ 和 0.002×10^{15} $g{\cdot}yr^{-1}$ 活性磷酸盐（第 8 和 12 章）。然而，河流径流、大气沉降和海水垂直运动（上升-扩散-涡流传输）仅贡献了一小部分表层海水养分总需求量（11%的 N 和 9%的 P），所以，表层海水的养分循环必须提供剩余部分。表层海水养分快速周转与 80%~90%的有机碳快速周转相一致。

表 9.3　维持全球表层海水净初级生产量力（50×10^{15} g $C{\cdot}yr^{-1}$）的养分来源的计算

通量	碳（$\times 10^{12}$ g）	氮（$\times 10^{12}$ g）	磷（$\times 10^{12}$ g）
新初级生产量[a]	50 000	8 800	1 200
供给量			
河流径流输入[b]		50	2
大气沉降[c]		67	1
N 固定[d]		150	—
上升流		700	100
再循环		7 800	1 100

注：数据来自图 9.21 和 9.22，取整数。基于 Peterson（1981）的方法。

a. 假设 Redfield 原子比为 106：16：1。

b. N 来源于 Galloway et al.（2004），P 来源于 Meybeck（1982）。

c. Duce et al.（2008）

d. Deutsch et al.（2007）

由于养分限制生长和高效养分吸收，浮游植物使表层海水维持在较低的 N、P 浓度（图 9.18）。McCarthy 和 Goldman（1979）指出在表层海水，大部分养分循环仅发生在很小的区域，可能在毫微升（10^{-9}L）体积海水中，也就是包裹浮游植物死亡细胞的微域海水中。死亡细胞释放的氮可被邻近的浮游植物活细胞很快吸收。在如此小的区域研究养分循环非常困难，但是研究者应用同位素示踪（如 $^{15}NH_4$ 和 $^{15}NO_3$）技术来测定浮游植物和细菌的养分吸收（Glibert et al. 1982，Goldman and Glibert 1982，Dickson and Wheeler 1995）。浮游植物渗漏的水溶性有机氮化合物（DON）也是表层海水细菌吸收和转化氮量的主要组成（Kirchman et al. 1994，Bronk et al. 1994，Kroer et al. 1994）。有机颗粒在表层海水中降解时，氮矿化速率比碳要快，使得残留的有机颗粒 C/N 比高于 Redfield 比值（Sambrotto et al. 1993），并且随着深度增加 C/N 比增加（Honjo et al. 1982，Takahashi

et al. 1985，Anderson and Sarmiento 1994，Alldredge 1998，Schneider et al. 2003）。

浮游植物生长对养分需求十分巨大，以至于通常认为表层海水有机物矿化释放的 NH_4 很少剩余被硝化，NH_4 是浮游植物吸收再循环碳的主要形态（Dugdale and Goering 1967，Harrison et al. 1992，1996，Yool et al. 2007）。相反，深层海水中大多数矿化氮被转化为 NO_3，最近发现这一过程有硝化古菌参与（Konneke et al. 2005，Francis et al. 2005）[①]。河流径流输送的氮以 NO_3 为主，因此，海洋学家可以通过分辨 NH_4 源 NPP 和 NO_3 源 NPP 来估算维持表层海水 NPP 的养分来源（图 9.20）。

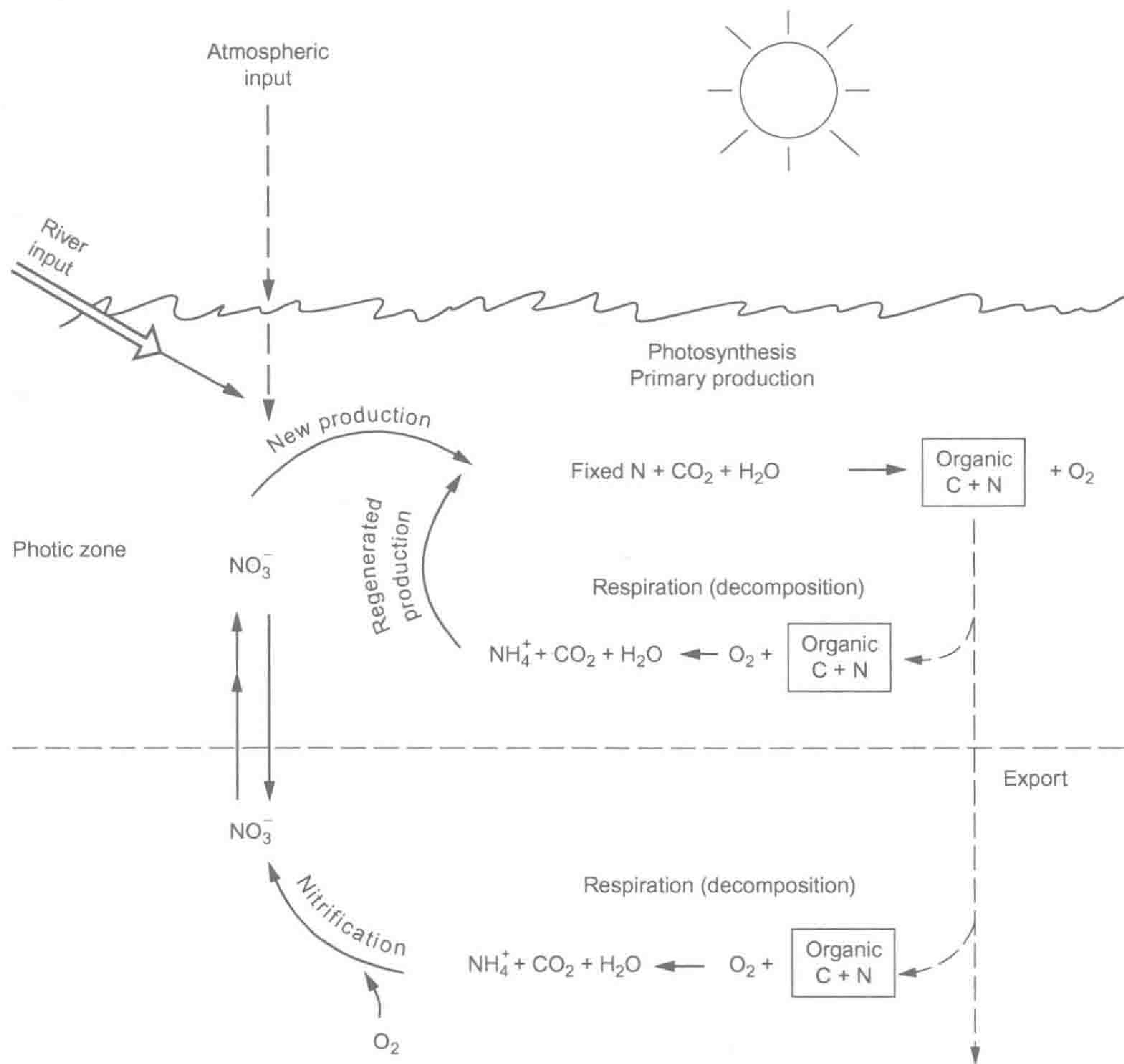


图 9.20　海洋表层氮循环与碳循环耦合。表层海水大部分再循环氮被浮游植物以 NH_4 形态吸收，而深层海水扩散和混合而来的氮是 NO_3^-。当有机物沉入深海被矿化，其氮开始以 NH_4 形态释放，被硝化细菌转化为硝态氮。“新生产量”（new production）可用于估算来自硝态氮的净初级生产量的来源组成，包括河流径流输入、大气沉降、固氮作用和深层海水上升流等组分。

来源：Jalmke（1990）

图中文字：Atmospheric input：大气输入；River input：河流输入；Photic zone：透光层；Nitrification：硝化作用；Respiration（decomposition）：呼吸（降解）作用；New production：新生产量；Regenerated production：再生生产量；Photosynthesis：光合作用；Primary production：初级生产量；Export：输出。

① 深层海水硝化作用是一化能自养过程［式（2.17）和式（2.18）］，在黑暗环境固碳。据估计，化能自养硝化作用和硫酸盐还原作用增加 $0.77 \times 1015\ g\ C \cdot yr^{-1}$ 或 1.5%的 NPP（Middelburg 2011）。

例如，Jenkins（1988）在百慕大群岛附近海域来自深层海水的 NO_3 上升通量估计支持了 36 g $C·m^{-2}·yr^{-1}$ NPP，约为观测 NPP 的 38%（Michaels et al. 1994）。剩余 NPP 必定依赖于表层海水的 NH_4 循环供应。由大气输入（包括固 N 作用）、河流径流输入和上升流输入支持的部分 NPP 被称为“新生产量”。全球新生产量约占总 NPP 的 10%~20%，最大组成（*fn*）发生在寒冷的上升带海域（Sathyendranath et al. 1991）。

河流是众多近海海域 N 素的主要来源，但远洋表层海水养分循环和上升流养分供应的相对重要性取决于海域位置。除了温盐上升流主要海域外（图 9.3），输送到表层海水的养分还通过漩涡对流（McGillicuddy et al. 1998，Oschlies and Garcon 1998，Siegel et al. 1999，Johnson et al. 2010）和其他大规模混合（Uz et al. 2001）及平流（Palter et al. 2005）过程。硅藻的垂直迁移也输送硝酸根到表层海水（Villareal et al. 1999）；鲸鱼深海觅食后在海洋表层排泄，也将养分从深海垂直输送到表层海水中（Roman and McCarthy 2010）。

表层海水养分浓度低且稳定，RedfieldN/P 比值约 16，表明维持新生产量的养分来源基本与有机碎屑经温盐层下沉至深层海水引起的养分年损失量（即输出生产量，*fe*）相当（Eppley and Peterson 1979）。然而，传统基于单一吸收氮形态（NO_3^+和 NH_4^+）的新生产量和再循环生产量区分正因为海洋环境固氮作用、大气 NH_4 沉降、表层海水硝化细菌和硝化古菌的产生 NO_3 过程而变得复杂化。

9.7.2 大气-海洋氮交换

在远洋海域，固氮作用为新生产量提供氮源。最新的观察结果表明，远洋海域有大量的固氮作用发生，来自于温暖热带海水中广泛分布的丝状蓝藻 *Triochodesmium*（Carpenter and Romans 1991，Capone et al.1997，2005，Davis and McGillicuddy 2006）和其他海域的单细胞蓝藻（Zehr et al. 2001，Montoya et al. 2004，Moisander et al. 2010）。

1. 外源输入

固氮酶（nitrogenase）分子结构中含有铁（Fe）和钼（Mo）（第 2 章），海洋固氮速率受这两个元素有效性的限制（Karl et al. 2002）。Mo 是海水中充分混合且保守的元素，但浮游植物的 Mo 吸收受高浓度 SO_4^{2-}的抑制（Howarth and Cole 1985）。远洋海水中的 Fe 大部分来自沙尘沉降，同时输送的还有磷和硅（Jickells et al. 2005）。远洋大部分海域因缺 Fe 抑制了固氮作用（Falkowski 1997，Berman-Franke et al. 2001a，Mills et al. 2004，Moor et al. 2009，Okin et al. 2011）。

Paulsen 等（1991）发现向海水添加碳水化合物可促进氮固定作用，认为碳水化合物的矿化作用引起局部海水缺氧，可能激发了固氮酶活性。有机物自然聚集形成“海洋雪”（marine snow），在局部海水中形成厌氧微区，提高了微量元素有效性和降低氧化还原电位，促进微区固氮作用（Alldredge and Cohen 1987，Paerl and Carlton 1988）。在蓝绿藻束（Paerl and Bebout 1988）和硅藻内共生细菌细胞（Martínez et al. 1983）内部形成厌氧微区，两者在海洋中均有显著的固氮作用。束毛藻类（*Trichodesmium*）细胞内存在光合作用和固氮作用的时空分区，为固氮酶提供厌氧条件（Berman-Frank et al. 2001b）。

当前估值认为，全球固氮作用将约 150×10^{12} g $N·yr^{-1}$ 输入海洋，是十余年前估值的 10 倍（Mahaffey et al. 2005，Deutsch et al. 2007）。如陆地植物一样，海洋浮游植物固氮作用与浮游生物和沉积物有机碎屑 $δ^{15}N$ 丰度近 0‰相关（Karl et al. 2002）。应用该同位

素特征值可估算海水水体固氮量（Mahaffey et al. 2003）。在冰期 - 间冰期循环过程中，海洋固氮作用速率与海域大气沙漠降尘分布有关；末冰期海洋 NPP 高，可能是沙漠降尘向海洋输入较多的铁沉降有关（Falkowski et al. 1998）。海域的大气沙漠降尘将海洋 NPP 与遥远的陆地生态系统土壤生物地球化学相关联。因此，在许多海域海洋初级生产量受有效氮限制，但供氮量主要由铁沉降量调控的固氮酶活性和固氮量决定（Falkowski 1997，Wu et al. 2000，Moore and Doney 2007）。

由于远离河流和上升流海域，远洋海域来自降雨和干沉降的氮量仅占新生产量的很小一部分。Prospero 和 Savoie（1989）发现，北太平洋 40%~70%的大气沉降 NO_3 来自土壤降尘，可能源自中国沙漠地区。人类已经增加了活性氮从陆地向海洋的传输，主要为空气污染（Duce et al. 2008）。在污染源下风区的一些滨海海域，来自空气污染的活性氮化合物沉降可增加海洋 NPP（Paerl 1995，Fanning 1989，Kim et al. 2011）。由于活性氮从大气快速移除，活性氮传输和沉积对滨海海域的重要性要高于远洋海域。

2. 海洋气态氮损失

许多海洋海域 NPP 受有效氮限制（Howarth 1988，Falkowski 1997）。什么过程导致海洋氮限制？在东太平洋低 O_2 区的反硝化作用可能导致海洋每年损失 50×10^{12}~60×10^{12} g N（Codispoti and Christensen 1985，Deutsch et al. 2001）。其他海域海水水体中的弱氧化条件也为反硝化作用提供了局部反应区域。这些地区通常具有较高的 NPP，随着有机碎屑下沉过程的矿化作用，水体中部 O_2 被大量消耗。尽管海水氧化还原电位较高，由于有机物的絮凝作用产生的厌氧海水微区，仍具有显著的反硝化作用速率（Alldredge and Cohen 1987）。

如陆地生态系统（第 6 章），产 N_2 反硝化作用对底物 $^{14}NO_3$ 具有偏好性。反硝化作用导致海水残留硝态氮 $\delta^{15}N$ 富集（Liu and Kaplan 1980，Sigman et al. 2000，Voss et al. 2001）。反硝化作用速率可通过测定残留硝态氮库的 $\delta^{15}N$ 和海水过量 N_2 浓度来估算（Chang et al. 2010）。浮游植物同化残留的海洋硝态氮，使有机沉积物 ^{15}N 富集。我们应用该同位素特征值确定了地球地质年代的反硝化作用起源（第 2 章）。

海洋沉积物也存在反硝化作用，由细菌和一些特殊的底栖真核生物参与（Pina-Ochoa et al. 2010）。Christensen 等（1987）估计在滨海海区可能有超过 50×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$ 通过沉积反硝化作用损失。Devol（1991）发现在美国西海岸大陆架，沉积物内硝化作用提供了反硝化作用所需的大部分硝态氮。反硝化作用使沉积物孔隙 NO_3 库 ^{15}N 富集（Lehmann et al. 2007）。包括沉积物，海洋反硝化作用总量估计为 270×10^{12}~482×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$（Brandes and Devol 2002，Codispoti et al. 2001，Galloway et al. 2004，Bianchi et al. 2012），略超过当前海洋 N 输入量估值。在地质历史过程中，固氮作用和反硝化作用平衡决定了海洋氮含量（Ganeshram et al. 1995，Ren et al. 2009）。

海洋环境中经反硝化作用损失的气态氮主要是 N_2；然而，在许多海域海水为 N_2O 过饱和（Water et al. 2004b），海洋每年向大气输送约 25%的大气 N_2O 总量（表 12.4）。大部分 N_2O 来自海洋水体古菌和其他硝化生物的氨氧化作用（Santoro et al. 2011）。

仅在几年前，有研究者报道了一个不寻常的微生物代谢过程——厌氧氨氧化过程，即以亚硝酸盐代替氧作为电子受体（Mulder et al. 1995，Strous et al. 1999，Kuypers et al. 2003，Schmidt et al. 2002）。这一反应由浮酶状菌属（*Planctomyces*）和其他细菌完成：



$$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O \qquad (9.7)$$

并且这一放映机制在分子水平上得到诠释（Kartal et al. 2011）。厌氧氨氧化过程也产生 N_2，使得厌氧氨氧化过程和反硝化作用过程难以区分。两个过程都只在 O_2 被高度消耗的部分水体中发生。但在一些高生产力的水体，这两个过程也非常显著（Ward et al. 2009，Bulow et al. 2010）。在阿拉伯海海水亚氧化层同时测定两个过程发现，厌氧氨氧化过程释放的 N_2 通量低于反硝化作用过程（Dalsgaard et al. 2003，Kuypers et al. 2005）。在美国东部和瑞典的滨海沉积物中，Engstrom 等（2005）发现 7%～79%的沉积物 N_2 通量来自于厌氧氨氧化过程。

最后，NH_4^+在弱碱性条件下失去质子形成气态的 NH_3［式（6.4），Quinn et al. 1988，Jickells et al. 2003］，导致少量氨态氮从海水表面损失。这一海洋来源占全球年大气 NH_3 通量的 15%。

9.7.3 全球海洋氮收支

全球海洋氮循环模型（图 9.21）在一个误解水平（a deceptive level）上理清了我们

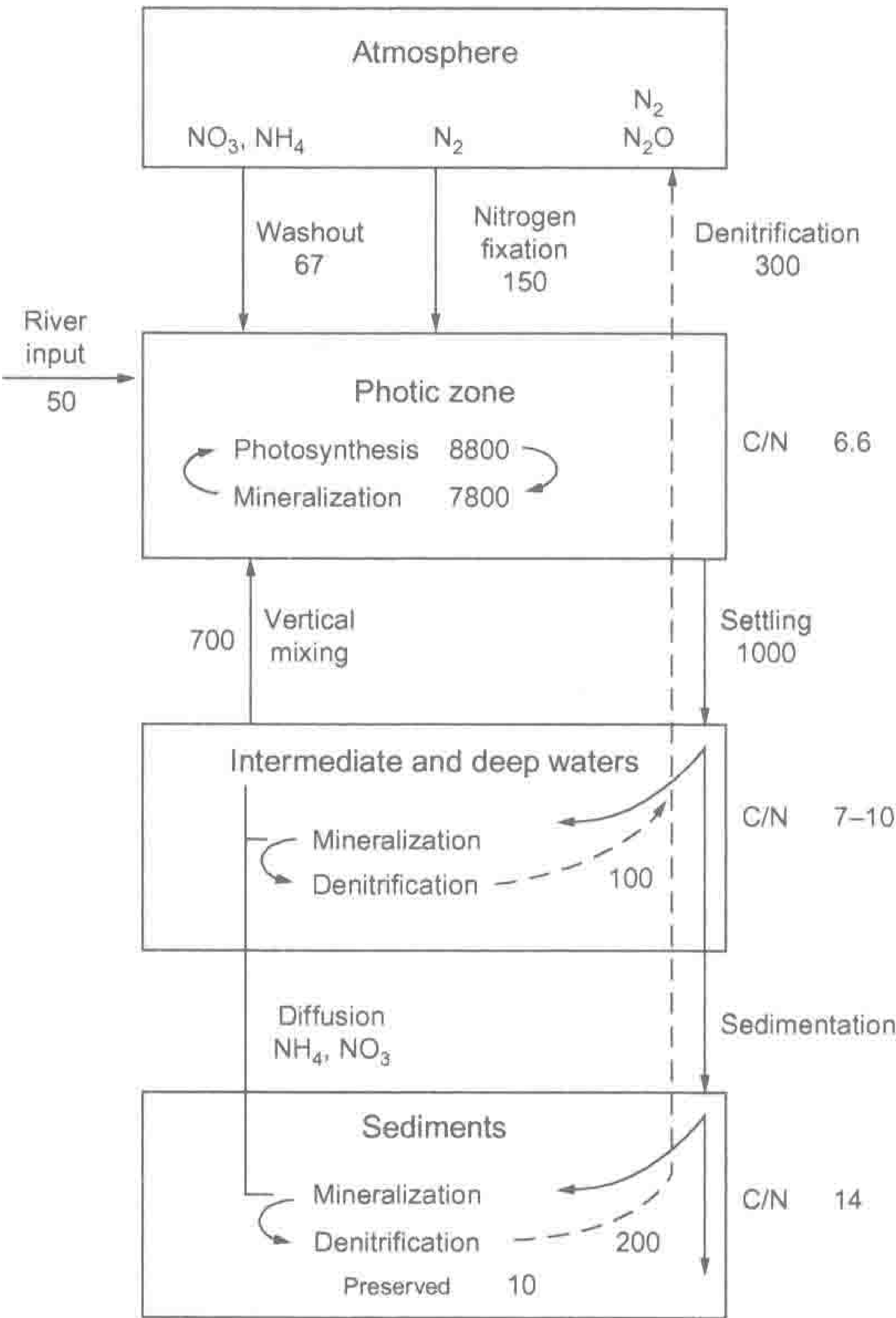


图 9.21 全球海洋氮收支，显示了主要通量（单位为 10^{12} g N·yr^{-1}）。源于 Wollast（1981）原始概念模型，但加入了更新的数据，包括大气沉降（Duce et al. 2008）、固氮作用（Deutsch et al. 2007）、河流径流输入（Galloway et al. 2004）、反硝化作用（Brandes and Devol 2002）和表层海水养分再生（表 9.3）等。全球数据已取整数。

图中文字：Atmosphere：大气；River input：河流径流输入；Washout：冲蚀；Nitrogen fixation：氮固定；Photic zone：透光层；Photosynthesis：光合作用；Mineralization：矿化作用；Vertical mixing：垂直混合作用；Intermediate and deep waters：中层和深层海水；Deniftrification：反硝化作用；Diffusion：扩散；Sediments：沉积物；Sedimentation：沉积作用；Preserved：储存；Settling：沉降。

对海洋生物地球化学的认知，读者需要清楚的是，固氮过程、反硝化过程和沉积掩埋过程等通量还不甚清楚，可能是现估值的一倍或是两倍。尽管如此，该模型显示大部分 NPP 由表层海水中养分再循环支持，只有少量养分损失进入深层海水。假设海洋生物群落的总氮库约为 500×10^{12} g N（Galloway et al. 2004），有效氮（无机和有机）在海洋表层海水的平均滞留时间约为 125 天，而有机氮的平均滞留时间约为 20 天。因此，每个 N 原子在生物群落中循环好几次。

如果没有上升流，生物泵可在不到一年的时间内将表层水养分全部移除。经深海沉降和矿化作用，海洋 N 库平均滞留时间约为 500 年，主要受深层海水循环的调控。氮循环是动态的，整体海洋的 N 平均滞留时间估计约为 2000 年，因此，氮循环对全球变化响应时间相对较短（Brands and Devol 2002）。

海水垂直混合过程包括上升流、向上对流和深海向上扩散。上升流贡献了全球约一半的向上水流，以滨海海域为中心，形成富含养分的高生产力水域。远离上升流带海域，向上扩散和对流是主要的向上水流（表 9.4），但扩散量低（Ledwell et al. 1993），因此，在大多数远洋海域养分供给有限（Lewis et al. 1986，Martin and Gordon 1988）。当比较上升流海域面积和远洋海域面积大小时，扩散作用才具有全球的显著性。

表 9.4　北太平洋表层海水中 Fe、PO_4 和 NO_3 的来源

来源	Fe	PO_4	NO_3
150 m 深处的含量（$\mu mol \cdot m^{-3}$）	0.075	330	4300
上升流（$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）	0.00090	4.0	52
净向上扩散量（$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）	0.0034	30	400
大气通量（$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）	0.16	0.102	26
总通量（$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）	0.164	34	480
对流输入百分数	0.5	12	11
扩散输入百分数	2	88	83
大气输入百分数	98	0	5

来源：Martin and Gordon（1988）

9.7.4　磷

大部分表层海水中磷几乎检测不到。上升流输送的 N 和 P 量接近 Redfield 比值(16)，因此，有理由推测 N 和 P 被浮游植物生长依次消耗。海洋 NPP 受 N 还是 P 限制的争论已久，但最近报道海洋环境存在客观的反硝化作用，使 N 限制观点成为共识。然而，在一些海域 P 限制浮游植物的活性（Wu et al. 2000），Fe 和 P 共同限制大西洋固氮束毛藻（*Trichodesmium*）的生长（Mills et al. 2004）。束毛藻进化形成了一个特殊机制，可直接同化海水溶解态有机磷，如磷酸酯（Dyhrman et al. 2006），并且多种浮游植物在磷短缺条件下可减少细胞膜磷脂含量（Van Mooy et al. 2009）。

如第 8 章所述，河流径流输送的磷（21×0^{21} g $P \cdot yr^{-1}$）很少一部分是水溶态，其余大量的磷吸附在铁铝氧化物矿物表面，以悬浮颗粒输送。一部分吸附的磷在海水与淡水混合时释放（Chase and Sayles 1980，Caraco et al. 1990），但大部分磷可能掩埋在大陆架陆源沉积物中（Filippelli 1997）。输入海洋的“生物活性”P 总通量约为 2.0×10^{21} g $P \cdot yr^{-1}$（Ramirez and Rose 1992，Delaney 1998），全球河流径流 N 与活性 P 原子比值约为 55。

在远离河流和上升流的远洋海域，海洋沙漠尘埃的 P 沉降可能对促进新生产量具有特殊的作用（Wu et al. 2000，Mills et al. 2004）。然而，与氮相似，表层海水 P 再循环贡献了浮游植物吸收的绝大部分磷（图 9.22）。大部分浮游生物 P 库在几天内被再矿化（Benitez-Nelson and Buesseler 1999）。来自 DOC 的磷酸酯矿化存在选择性（Clark et al. 1999）。每年 C/P 比值大于 Redfield 比值的小部分有机碎屑下沉通过温跃层沉积于深海（Honjo et al. 1982）。平均 500 年后，矿化的磷（如 HPO_4^{2-}）经上升流重返海洋表层。

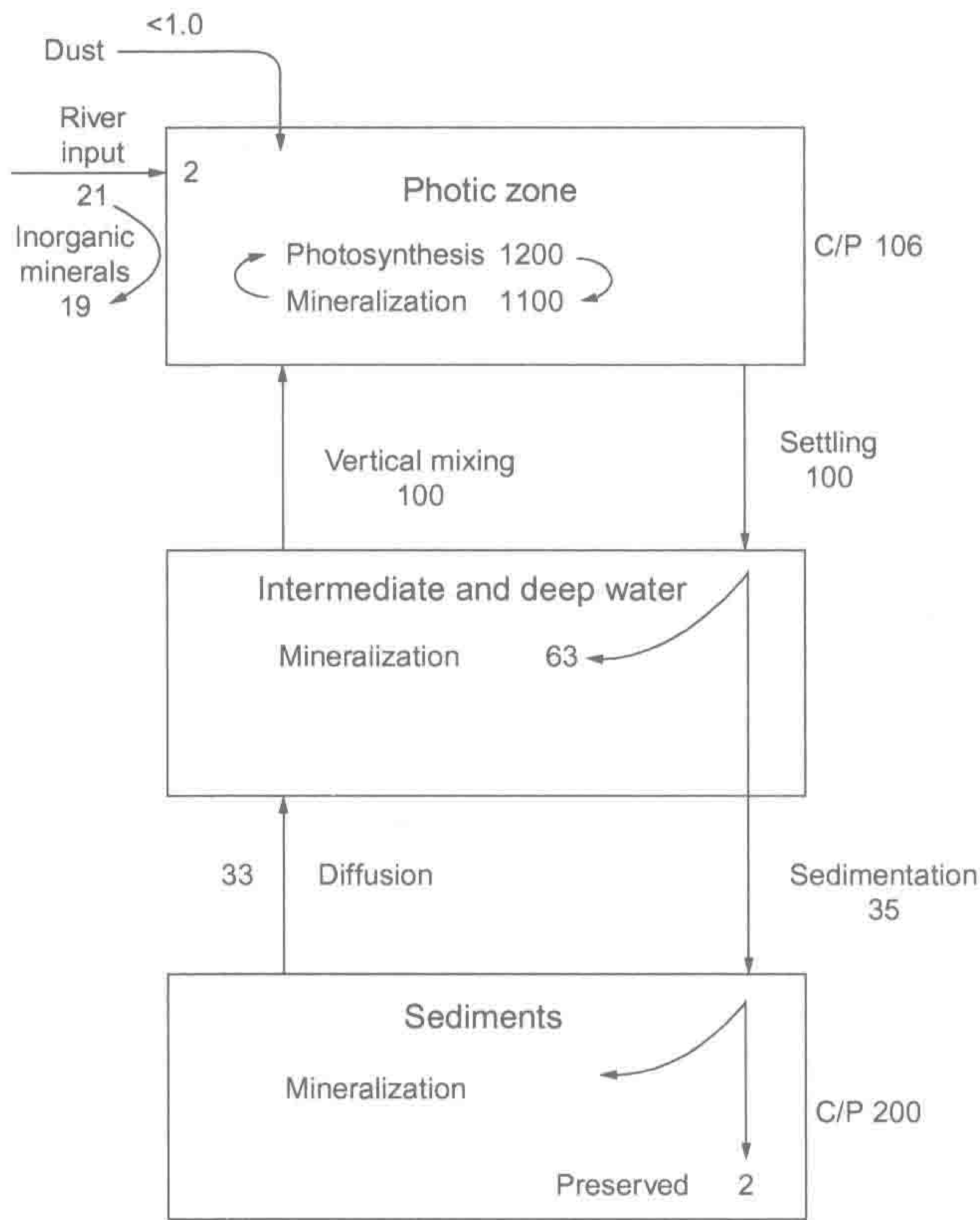


图 9.22 全球海洋磷收支，显示了主要通量（单位为 10^{12} g P·yr^{-1}）。源于 Wollast（1981）原始概念模型，但加入了更新的数据，包括降尘（Graham and Duce 1979）、河流径流输入（Meybeck 1982）、沉积掩埋（Wallman 2002）和表层海水养分再生（表 9.3）等。全球数据已取整数。

图中文字：Dust：尘埃；River input：河流输入；Inorganic minerals：无机质；Photic zone：透光层；Photosynthesis：光合作用；Mineralization：矿化作用；Vertical mixing：垂直混合；Intermediate and deep water：中层和深层海水；Diffusion：扩散；Sediments：沉积物；Preserved：储存；Settling：沉降；Sedimentation：沉积作用。

海洋沉积物掩埋的有机物 C/P 比值约为 200（Mach et al. 1987，Ingall and Van Cappellen 1990，Ramirez and Rose 1992），表明海洋有机物在向下输送和沉积成岩过程中，磷矿化作用快于碳矿化作用（Honjo et al. 1982，Froelich et al. 1979，Loh and Bauer 2000）。厌氧沉积物的磷释放量和 C/P 比值最高（Ingall et al. 1993，Ingall and Jahnke 1997，图 9.23）。厌氧环境使得 Fe 氧化物矿物浓度较低，使其对有机质矿化释放 P 的吸附减少（Krom and Berner 1981，Sundby et al. 1992，Berner and Rao 1994，Blomqvist et al. 2004）。水溶态和无机态 P 都会被 Fe 氧化物矿物吸附，尤其结晶率低的 Fe 氧化物矿物（Ruttenberg and Sulak 2011，第 4 章）。

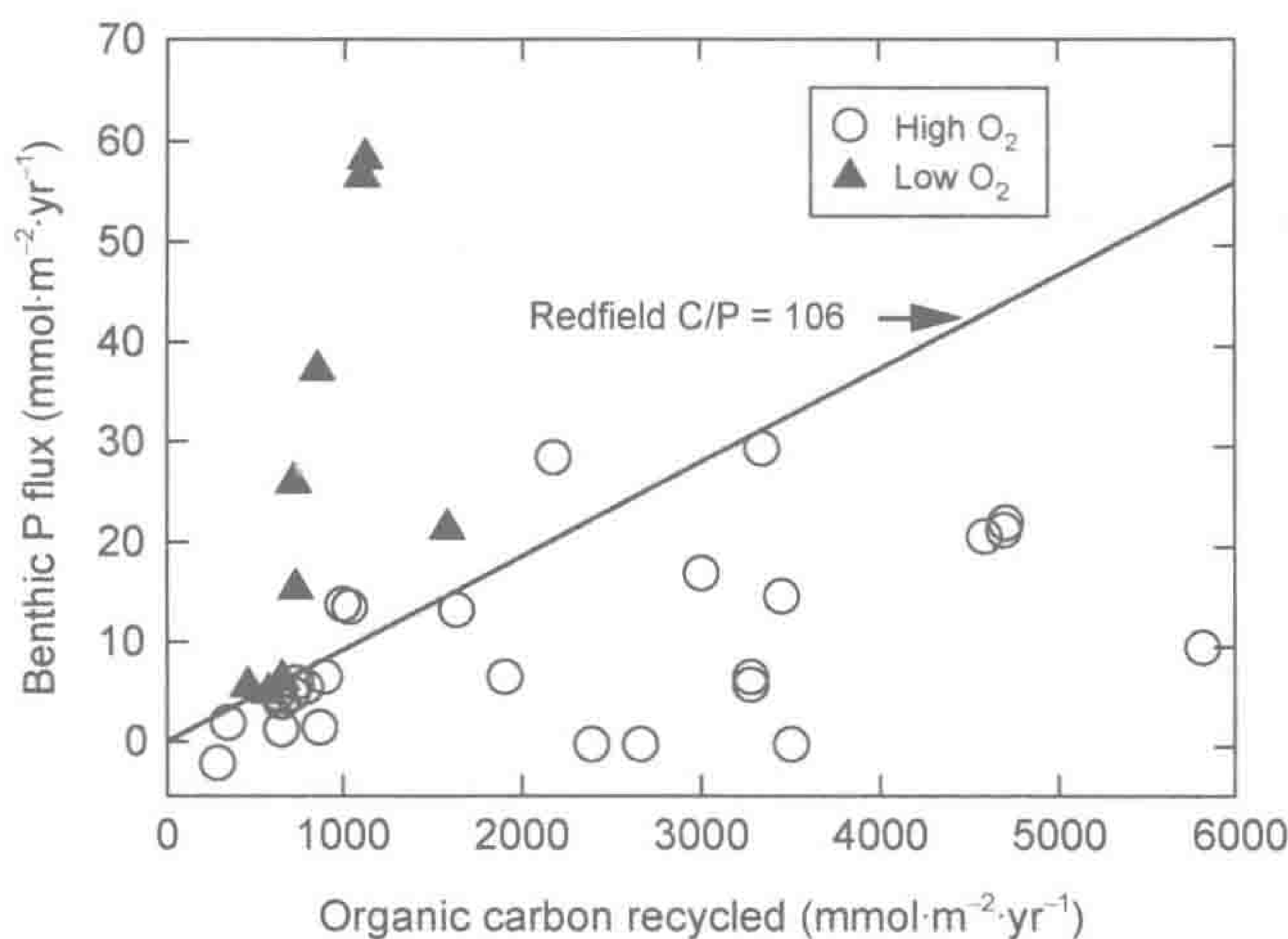


图 9.23　在上覆水高 O_2 和低 O_2 海域，沉积物向海水的 P 释放通量与有机碳降解关系。
来源：Ingall and Jahnke（1997）
图中文字：Benthic P flux：海底磷通量；Organic carbon recycled：有机碳再循环；High O_2：高氧；Low O_2：低氧。

与氮不同，海洋磷不存在气态形式损失。在稳定状态下，河流径流输入的 P 必然被海洋沉积物掩埋的 P 所平衡。大量有悬浮颗粒物携带的 P 沉积在大陆沿岸海域，P 掩埋与整体沉积速率平行（Fillippelli 1997）。远洋海域沉积物掩埋的生源 P 化合物约为 2.0×10^{12} g P·yr^{-1}，与河流径流输送的生物活性磷总量相当（Howarth et al. 1995a，Delaney 1998，Wallman 2010）。P 掩埋也伴随着有机物或碳酸钙的沉积（Froelich et al. 1982），至少有一小部分是以生物源多磷酸盐形式被掩埋的（Diaz et al. 2008）。在沉积物成岩过程中，有机结合态和 Fe 结合态 P 转化为磷块岩（自生源磷灰石），最终成为沉积物 P 存储的主要组成（Ruttenberg 1993，Filippelli and Delaney 1996，Rasmussen 1996）。

当有机磷矿化产生 PO_4^{3-}，与 Ca 和 F 结合形成氟磷灰石（即矿物学命名的细晶磷灰石）时，磷块岩形成（Ruttenberg and Berner 1993，Krajewski et al. 1994，Anderson et al. 2001）。伴随着细晶磷灰石的形成，有机 P 从沉积物中消失（Filippelli and Delaney 1996，Delaney 1998）。Kim（1999）研究发现，美国加利福尼亚州滨海沉积物的细晶磷灰石扣留了 30%来自有机质矿化或 Fe 氧化物释放的 P。F 则来自于海水内部扩散（Froelich et al. 1983，Schuffert et al. 1994）。在一些海域，磷灰石形成直径几厘米的结核，在海床堆积。磷灰石结核的形成仍然是个谜，磷灰石结核的生成速率小于沉积物沉积速率，但其保留在沉积物表面（Burnett et al. 1982）。

相对于河流径流 P 输入或沉积物 P 掩埋，海洋活性磷平均滞留时间大于 25 000 年（Ruttenberg 1993，Filippelli and Delaney 1996，Delaney 1998）。因此，每个磷原子进入海洋到被沉积物掩埋需要完成表层海水和深层海水间的 50 次循环。主要的磷汇包括自生源磷灰石（细晶磷灰石）形成和深海热液口的磷吸收（Elderfield and Schultz 1996，Wheat et al. 2003）。当地质过程抬升沉积岩出海平面，并再次风化开始时，沉积物掩埋的所有形态 P 完成了一次全球生物地球化学循环。因此，相对于氮，全球磷循环非常缓慢（第 12 章）。

9.7.5 海洋养分循环的人类干扰

近年来，由于人类废水的直排和全球氮肥使用量的增加，使得经河流输入海洋的 N 和 P 量不断增加（Howarth 1998，Boyer et al. 2006，第 8 章）。化石燃料排放污染物和农田土壤与家畜排放的氨气也增加了海洋表面的大气氮沉降量（Duce et al. 2008）。这些输入可能已增强了河口和海岸带生态系统的生产力（第 8 章），也可能增强了整个海洋生态系统生产力（Paerl 1995）。Pehlow 和 Riebesell（2000）报道，在过去 50 年北半球远洋海洋输出生产量 N/P 比值提高，这可能体现了该海域广泛氮沉降的影响。表层海水净初级生产量的提高使颗粒碳向海洋深层的输送量增加，这可能成为浓度不断升高的大气 CO_2 的一个汇。

约 50×10^{15} g C·yr^{-1} 的海洋 NPP 来自于不同来源氮的贡献（表 9.3）。假设新生产量的 Redfield 比值为 106C/16N，海洋表面来自大气污染沉降的 54×10^{12} g N·yr^{-1} 增量（Duce et al. 2008）可使有机碳向下传输通量增加约 0.3×10^{15} g C·yr^{-1}（图 9.24）。Paerl 等（1999）通过人工降雨施加少量氮可显著促进西大西洋滨海和远洋海域的 NPP。

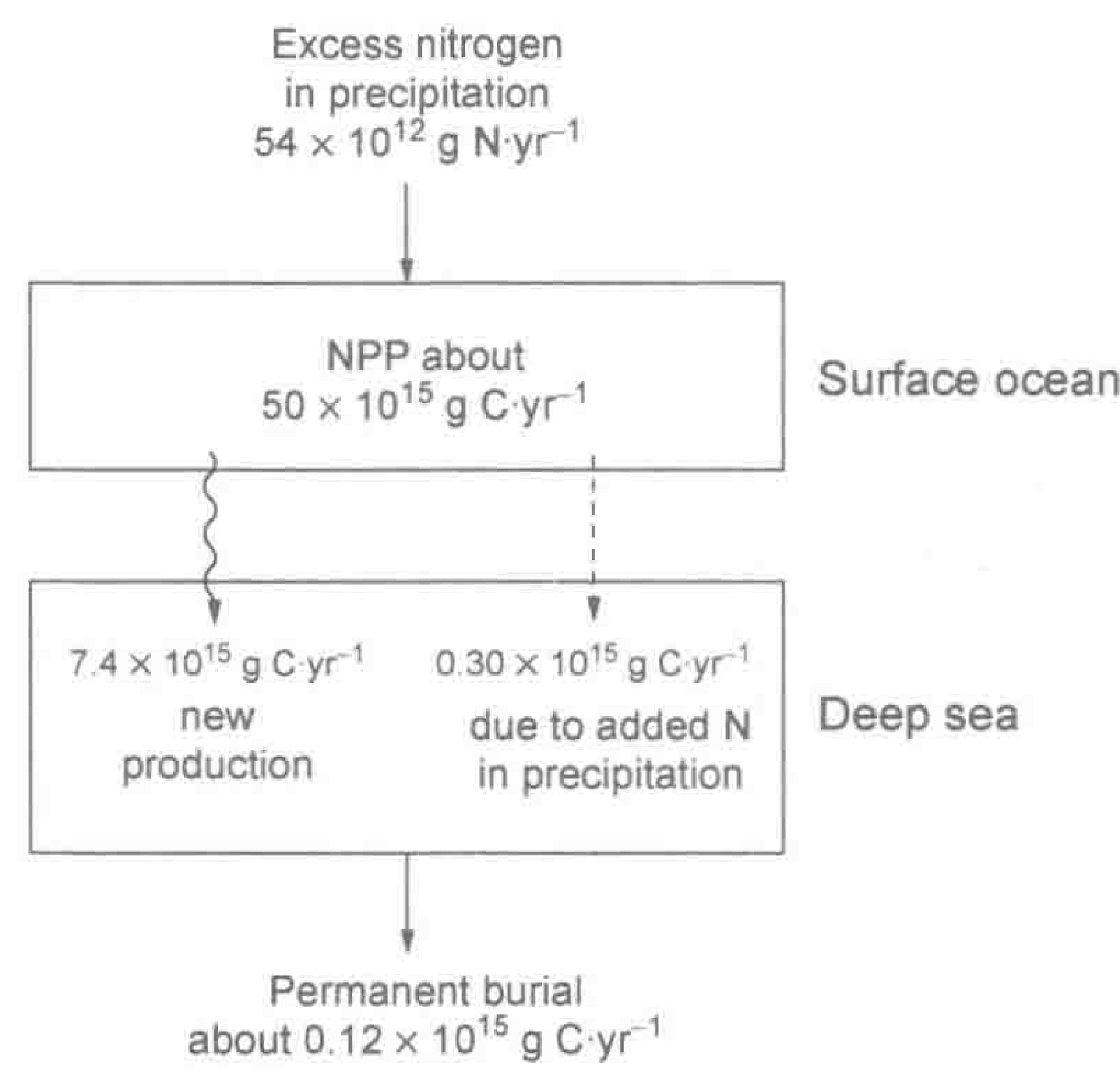


图 9.24 经降水进入世界海洋的人类活动源氮增量对海洋有机碳沉降增量的估算。基于 Peterson 和 Melillo（1985）原始概念模型，根据当前由人类活动源大气输入氮量（Duce et al. 2008）更新。

图中文字：Surface ocean：海洋表层；Deep sea：海洋深层；Excess nitrogen in precipitation：降水过量氮含量；NPP：净初级生产量；new production：新生产量；due to added N in precipitation：源于降水氮增量；Permanent burial：永久埋藏量。

尽管很多研究表明河流径流输入氮通量大部分在滨海沉积物中被反硝化作用损失（Seitzinger et al. 2006），应用河流径流“过量”氮通量（Schlesinger 2009）进行相似计算表明，滨海海域新生产量增量为 0.2×10^{15} g C·yr^{-1}（Wollast 1991）。相比而言，当前化石燃料燃烧排放进入大气的 CO_2 量约为 9×10^{15} g C·yr^{-1}（第 11 章）。这些海洋 NPP 增量是大气 CO_2 的增汇（Rabouille et al. 2001，Krishnamurthy et al. 2007），但也伴随着滨海海域富营养化的严重问题（Diaz and Rosenberg 2008，Doney 2010，第 8 章）。人为活动源大气氮沉降可能已使全球海洋 NPP 增加约 3%（Duce et al. 2008）。人为活动源大气 CO_2 的主要海洋汇（为 2.3×10^{15} g C·yr^{-1}，表 11.1）是极地海洋寒冷海水的 CO_2 溶解增量（Shaffer 1993）。如前所述，这一 CO_2 无机汇受极地海洋面积和下沉海水量限制。

人类对海洋生态系统的最大扰动发生在河口、海岸带和大陆架海域（第 8 章）。这些海域只占约 8%的全球海洋表面，但却贡献了约 18%的海洋生产力（表 9.2）和 83%的沉积物掩埋碳量。全球平均模型（图 9.21 和图 9.22）勾勒了这些海域对整体海洋生物地球化学循环的相对重要性。例如，大量有机碳可能从大陆架迁移至深海（Walsh 1991，Wollast 1993）。如果全球气候变化改变了滨海上升流水量（Bakun 1990），可以预测整个海洋的生物地球化学循环会发生显著的变化（Walsh 1984）。

9.7.6　硅、铁和微量金属

浮游植物从海水摄取微量营养元素时，对海洋微量元素分布留下了干扰的印迹。许多必需元素（如 Si、Fe、Zn、Cu、Co 和 Ni 等）在表层海水中十分贫乏，但随深度增加其浓度逐渐增加（Bruland et al. 1991，Donat and Bruland 1995，Shelley et al. 2012）。一些非必需元素（如 Ti 和 Ba）被下沉颗粒物吸附沉降，在海水中也呈非保守性。同时，在海水中比较丰富的必需元素（如 K、Mg、B、Sr、Mo 和 SO_4 等）则具保守性，具有较长的平均滞留时间和均匀的海洋水体浓度。

这些格局表明很多微量元素的海洋地球化学循环受生物群落直接和间接控制。Cherry 等（1978）发现 14 种微量元素在海水中的平均滞留时间与它们在下沉粪粒中的浓度呈负相关（图 9.25）。其中一些元素被浮游动物摄食（Reinfelder and Fisher 1991）

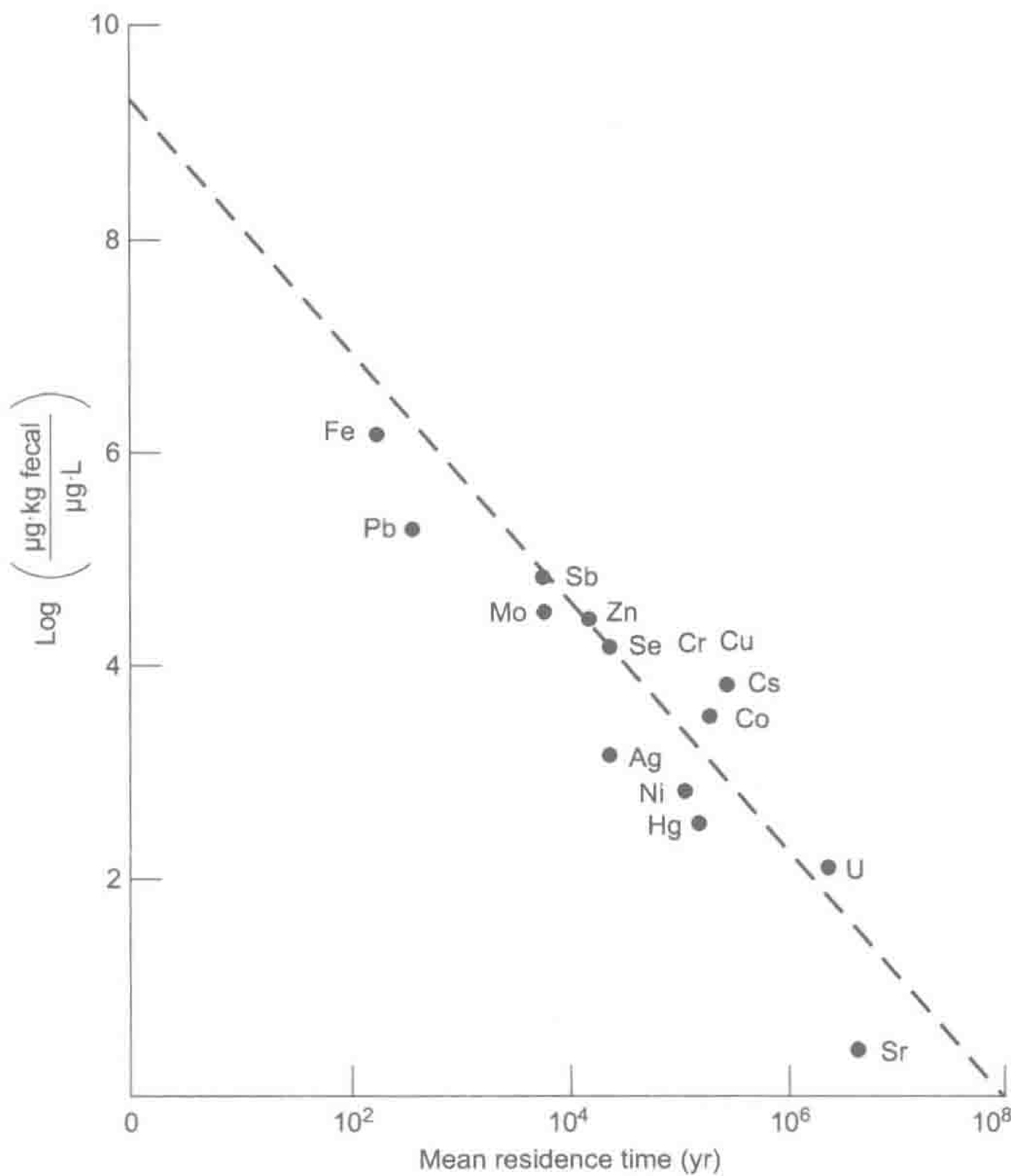


图 9.25　下沉粪粒中元素浓度（$\mu g \cdot kg^{-1}$）与其海水浓度（$\mu g \cdot L^{-1}$）比值和该元素的海洋平均滞留时间关系。来源：Cherry et al.（1978），*Nature* 授权使用，版权属 Macmillan 杂志（1978）。
图中文字：Mean residence time：平均滞留时间；Fe：铁；Pb：铅；Sb：锑；Mo：钼；Zn：锌；Se：硒；Cr：铬；Cu：铜；Cs：铯；Co：钴；Ag：银；Ni：镍；Hg：汞；U：铀；Sr：锶。

或被参与 POC 降解作用的深海细菌再矿化。但多数微量元素随有机颗粒物向下沉降，被掩埋在深海沉积物中（Turekian 1977，Lal 1977，Li 1981）。与生物交互作用较少的元素则成为海水的主要组成（表 9.1）。

硅藻是海洋浮游植物群落的一大组成，需要摄取 Si 作为其细胞壁组成，以蛋白石沉积于细胞壁中。由于生物吸收作用，海洋表层海水中水溶态 Si 浓度非常低，通常小于 2 μmol，其最高浓度分布在太平洋南部和北太平洋海域（Ragueneau et al. 2000）。全球硅藻的硅年吸收量约为 6000×10^{12} g Si·yr^{-1}（Nelson et al. 1995）。硅藻死亡后，浮游细菌参与硅藻分解过程，大部分蛋白石溶解，Si 得以在海洋表层水体再循环（Bidle and Azam 1999）。

海水硅酸盐浓度通常随深度增加而增加，但由于蛋白石溶解受温度控制，因此深海蛋白石溶解速率相对较低（Honjo et al. 1982，Bidle et al. 2002，Van Cappellen et al. 2002）。深层海水平均 Si 浓度约为 70 μmol·L^{-1}。在下沉颗粒物和海洋沉积物中，Si/C 比值随深度增加而增加，表明 C 比 Si 更易矿化（Nelson et al. 2002）。全球蛋白石硅掩埋率约为 3%的生产量，显著高于有机碳（＜1%，DeMaster 2002）。当水溶态 Si 与 Al 在沉积物中复合时，Si 损失受到抑制（Dixit et al. 2001）。

全球质量平衡模型表明海洋硅主要来自于河流径流（156×10^{12} g Si·yr^{-1}）、降尘（14×10^{12} g Si·yr^{-1}）和深海热液口（17×10^{12} g Si·yr^{-1}），生源蛋白石是唯一的重要 Si 汇（DeMaster 2002）。硅的海洋平均滞留时间约为 15 000 年，这与硅在海水中的非保守性相一致。大部分海洋 Si 输入来自于热带河流，这是因为热带气候条件下岩石风化速率高（第 4 章）。南冰洋海域随寒冷海水下沉的 Si 占全球 Si 汇的 70%（Ragueneau et al. 2000，DeMaster 2002），大多来自于近南极洲南大洋的季节性硅藻大爆发（Nelson et al. 2002）。滨海海域贡献约 10%的全球硅汇，该海域水体营养丰富，但硅藻生长可能受 Si 限制（Justic et al. 1995）。随着海域沙漠降尘的增加，潜在地促进了硅藻生产力，相对于 $CaCO_3$，输出更多的有机碳产量，这也许解释了地球大气 CO_2 浓度周期性降低的原因（Harrison 2000）。

与硅藻吸收 Si 相似，海洋原生生物棘骨虫（acantharian）吸收锶（Sr）。这些生物沉积硫酸锶（$SrSO_4$）作为骨骼组成。由于表层海水 Sr 的吸收和棘骨虫下沉到深层海水，海水 Sr/Cl 比值从表层海水（约 392 μg·g^{-1}）到深层海水（大于 405 μg·g^{-1}）呈相对保守性（Bernstein et al. 1987）。生物需求仅仅给海洋巨大的 Sr 库烙下了很轻微的印迹，Sr 的整体海洋平均滞留时间为 1200 万年（表 9.1）。

所有的浮游植物在其生物化学过程中需要一系列的微量养分，如铁（Fe）、铜（Cu）和锌（Zn）作为代谢酶系的辅因子（Morel and Price 2003）。这些元素在表层海水中被吸收，随死亡生物下沉到深层海水中被矿化。这些元素中的多数在海水中是相对不溶的，具有高氧化还原电位特征（第 7 章）。表层海水中大多数金属元素的浓度低，但浓度随深度增加（图 9.26）。针对海水低 Fe 浓度，一些浮游细菌释放有机物（即铁载体）螯合水溶态 Fe，以增强同化吸收作用（Wilhelm et al. 1996，Butler 1998，Mendez et al. 2010）。表层海水中 Fe、Zn 和 Cu 以有机螯合态为主（Bruland et al. 1991，Morel and Price 2003）。

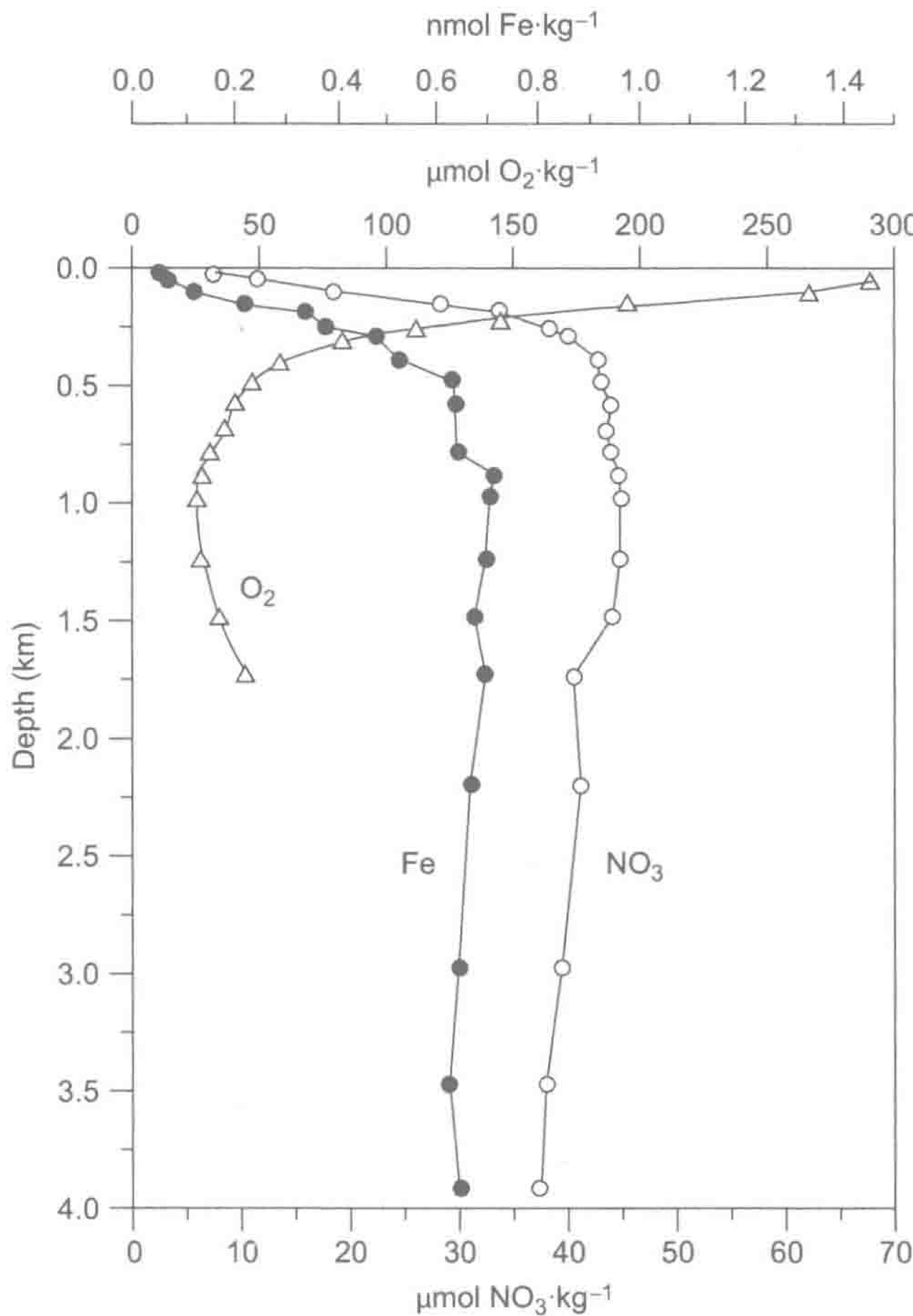


图 9.26　北太平洋中部海水 Fe、NO_3 和 O_2 的垂直分布。
来源：Martin et al.（1989）

近陆海域来自河流径流和局地上升流的输入，海水 Fe 浓度通常满足浮游植物生长所需（Hutchins et al. 1998，Firme et al. 2003，Elrod et al. 2004）。然而，Martin 和 Gordon（1988）发现在太平洋中心海域，海洋内源 Fe 仅能供很小百分率的 NPP 所需。他们认为该海域高达 98%的新生产量由大气降尘输送的 Fe 贡献（表 9.4）。在这一海域，大多数降尘可能来自中国中部沙漠（Duce and Tindale 1991，Uematsu et al. 2003）。浮游植物生长受 Fe 限制，这就是为什么即使在生产旺季表层海水也会残留微量 NO_3 和 PO_4 的原因（图 9.26）。这些海域被称为 HNLC（high nutrient but low chlorophyll），即高营养、低叶绿素带。

末次冰期期间干旱环境分布更广，由于海平面下降，大量的大陆架露出海面。这引起更强的风蚀和大气 Fe 传输（Lambert et al. 2008）。这一增加的 Fe 沉降可能增加海洋 NPP（Kumer et al.1995a，Martinez-Garcia et al. 2011）。同时，在 18 000 年前南极冰川捕获的气泡中大气 CO_2 浓度较低（图 1.2）。一些研究者提出给海洋施加 Fe 可能是增强海洋 NPP 和输出生产量的有效方法，从而降低未来大气 CO_2 浓度。北太平洋（Bishop et al. 2002）和南大洋（Cessar et al. 2007）海域的输出生产量与降尘的自然变异相关，而其他

海域富 Fe 上升流海水控制着 NPP（Coale et al. 1996a，Blain et al. 2007）。

在过去 10 年间，研究者在太平洋（即 IronEX 试验）和南大洋（SOFeX）海域进行了一系列的施铁试验以验证“铁假设”（iron hypothesis）（Boyd et al. 2007）。在所有的试验中，当在表层海水施加 Fe 时，浮游植物净初级生产量都显著增加，有些增加 10 倍，（Martin et al. 1994，Coale et al. 1996b，2004，Boyd et al. 2000），并降低了表层海水溶解 CO_2 浓度（Watson et al. 2000，Cooper et al. 1996）。Fe 作为光合作用酶系的必需辅因子，可增加浮游植物光合作用能力（Behrenfeld et al. 1996）。输出生产量可由 POC 所含 C/Fe 比值（Redfield 比的拓展）计算得到。南大洋海域富铁试验中，POC 的 C/Fe 比值达到 3000，但其下沉到深层海水的增量一般（Buesseler et al. 2004）。Smetacek 等（2012）在南极海域富铁试验海域发现 1000m 以下 POC 下沉量增加。

沙漠降尘中的 Fe 一般为 Fe^{3+}，比海水有效 Fe 库的主要有机络合态 Fe 组分更难溶解（Rue and Bruland 1997）。大多数 Fe 存在于海洋颗粒物中（Johnson et al. 1997），可快速沉降（Croot et al. 2004）。海洋表层试验添加的 Fe 很快从表层海水水体中消失，因此，浮游植物生长旺期很短暂（Boyd et al. 2007）。在长期试验中，浮游动物群落的有效增殖可通过摄食活动再生 Fe（Reinfelder and Fisher 1991，Hutchins et al. 1993）。异养细菌富集 Fe（Tortell et al. 1996），有时以浮游植物为食（Maranger et al. 1998）。

施铁可能无法解决地球大气人类活动源 CO_2 浓度的增加（Aumont and Bopp 2006，Zeebe and Archer 2005）。在一些施铁试验中，另一种温室气体 N_2O 的海洋表面通量显著增加，这可能抵消 CO_2 的吸收作用（Law and Ling 2001）。海洋生物学家表示，施铁会干扰海洋生物圈（Chisholm et al. 2001），导致其他养分的缺乏，并且施铁效应可能非常短暂。使用化石燃料去开矿、提炼和施用 Fe 到海洋，可能会释放比海水吸收 CO_2 增量更多的 CO_2。

锌（Zn）是碳酸酐酶的必需组成，该酶将海水 HCO_3^-转化为光合作用所需的 CO_2 供浮游植物使用（Morel et al. 1994）。表层海水低浓度的 Zn 限制海洋环境的浮游植物生长（Brand et al. 1983，Sunda and Huntsman 1992）。Zn 也是碱性磷酸酶的必需辅因子，该酶使浮游植物在低磷水体从水溶态有机磷（DOP）提取 P（Shaked et al. 2006）。与 Fe 一样，海水 Zn 浓度随深度而增加（Bruland 1989）。在海洋表层和深层海水样品中，Fe 和 Zn 浓度常与 N、P 和 Si 浓度有很好的相关性，这说明生物过程调控着这些元素在海水中的分布。例如，太平洋东北部海域海水 Zn 浓度与 Si 相关（Bruland et al. 1978a）。

一些非必需的有毒微量金属也会被生物吸收，例如，镉（Cd）在浮游植物体内累积。Cd 替代生化分子中的 Zn，使硅藻能在缺 Zn 的海水中维持生长（Price and Morel 1990，Lane et al. 2005，Park et al. 2008，Xu et al. 2008b）。太平洋水体中 Cd 与有效态 P 有很好的相关性（图 9.27，Boyle et al. 1976，Abe 2002），海洋沉积物 Cd 浓度在地质历史上有时被用作海水有效态 P 指标（Hester and Boyle 1982，Elderfield and Rickaby 2000）。当海洋磷盐岩被用作肥料时，Cd 常常是不被希望的微量污染物（Smil 2000）。

当非必需元素（Al、Ti、Ba 和 Cd）和必需元素（Si 和 P）随海水深度的变化，表现出相同的浓度变化趋势，这似乎表明两者都受生物过程调控，但是这一相关性并没有表明这样的关系是主动的还是被动的。生物通过酶促吸收过程主动累积必需微量养分，而其他元素可能是被动累积的，如共沉淀或死亡下沉颗粒物的吸附作用。例如，钛（Ti）

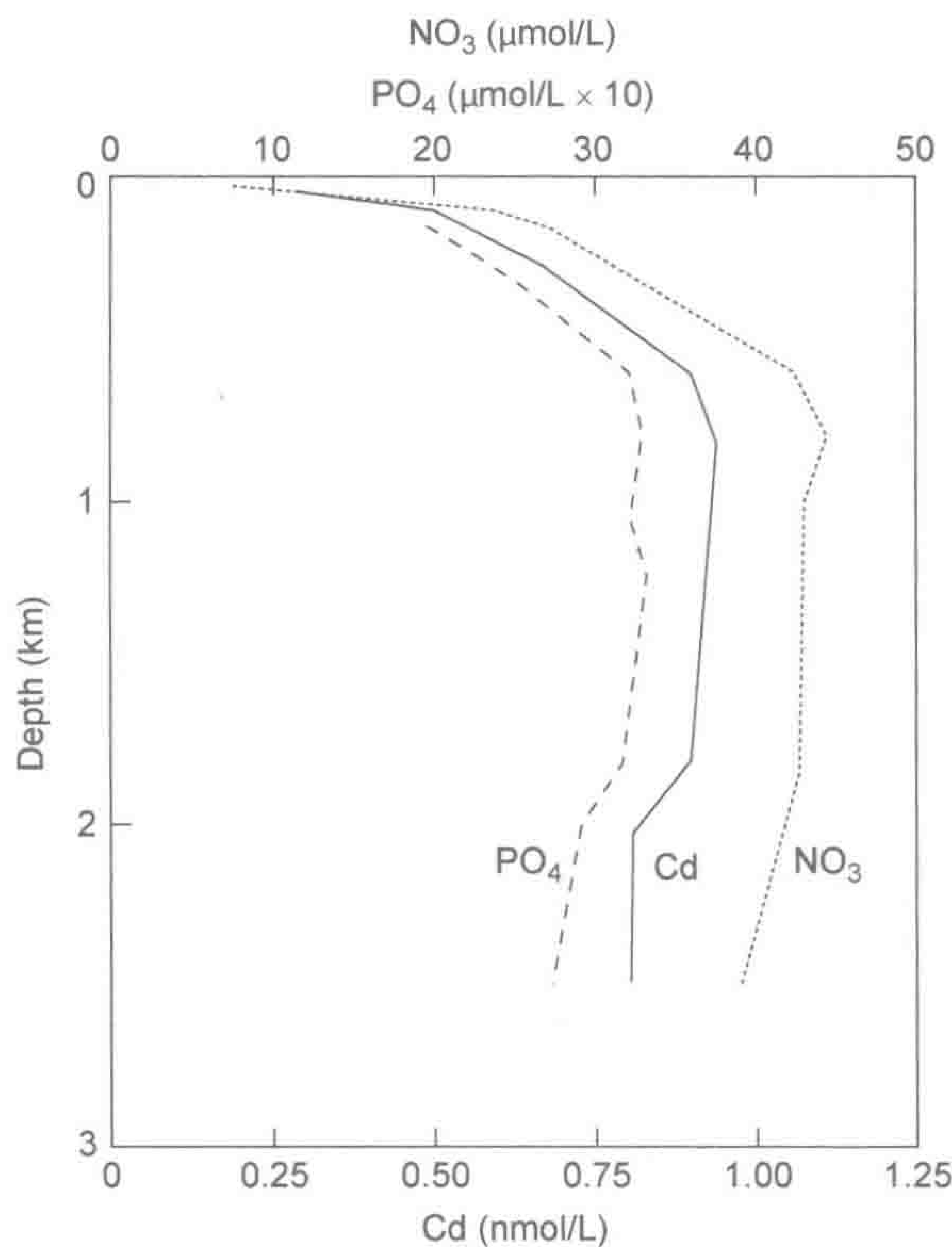


图 9.27 美国加利福尼亚州滨海海域 N、P 和 Cd 的垂直分布。
来源：Bruland et al.（1978b）

是生物化学过程非必需元素，在海水中呈非保守性，其浓度范围从表层海水的 10 μmol/L 到深层海水的＞200 μmol/L（Orians et al. 1990）。Ti、Ga（镓）和 Al（铝）在海水中的平均滞留时间为 70~150 年（Orians et al. 1990）。

大量的观测表明，钡（Ba）在海水中呈非保守性，不为生物直接吸收（Sternberg et al. 2005）。$BaSO_4$沉淀在死亡的下沉浮游植物残体中，尤其是硅藻和棘骨虫，这是由于浮游植物残体在分解期间周围存在高浓度的 SO_4（Bishop 1988，Bernstein and Byrne 2004）。重晶石（$BaSO_4$）沉淀是历史海洋生产力的一个指标（Paytan et al. 1996）。

在地中海海域，海深 60 m 处 Al（铝）浓度最小，同时 Si 和 NO_3 也在此深度被消耗。MacKenzie 等（1978）认为上述分布是生物活动的结果，实验室已证实其为生物主动吸收（Moran and Moore 1988）。其他研究者发现有机颗粒携带 Al 至深层海水，但两者关系是被动的（Hydes 1979，Deuser et al. 1983）。表层海水高 Al 浓度来自于大气降尘输入（Orians and Bruland 1986，Measures and Vink 2000，Kramer et al. 2004）。由于被海洋有机颗粒清除，以及与矿物颗粒共沉降，海水 Al 浓度随着深度降低。

锰（Mn）是光合作用的必需元素（第 5 章），其在表层海水浓度为 0.1 μg $Mn{\cdot}L^{-1}$，高于深层海水的 0.02 μg $Mn{\cdot}L^{-1}$。通过计算海洋 Mn 收支，Bender 等（1977）将表层海水高 Mn 浓度归因于海洋表面的大气降尘（Guieu et al. 1994，Shiller 1997，Mendez et al. 2010）。表层海水浮游植物生长受 Mn 限制比 Fe 和 Zn 小些（Brand et al. 1983）。与 Al 相似，表层海水的大气降尘 Mn 量一定超过生物吸收 Mn 量、向下传输 Mn 量和深层海

水 Mn 的再矿化量。

海洋 Mn 收支长期困扰海洋科学家，这是由于海洋沉积物 Mn 浓度大大超过了陆地岩石的 Mn 平均浓度（Broecker 1974，Martin and Meybeck 1979）。其他 Mn 来源包括河流径流输入和深海热液口的释放（Edmond et al. 1979）。深层海水中的各种细菌将 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+}，并沉淀在沉积物中得以富集（Krumbein 1971，Ehrlich 1975，1982）。最令人印象深刻的 Mn 沉积富集是锰结核，直径 1~15 cm，覆盖了大部分海床（Broecker 1974，McKelvey 1980）。正如我们讨论过的磷结核，锰结核生长速率为每百万年生长 1~300 $mm\cdot myr^{-1}$（Odada 1992），低于沉积物的平均沉积速率（1000 $mm\cdot myr^{-1}$，Sadler 1981），但锰结核一直保持在海床表面。各种关于生物群落产生的沉积物搅动假设被用来解释这个谜，但都未被证实。除了含有高浓度的 Mn 外，锰结核还含有高浓度的 Fe、Ni、Cu 和 Co，也是潜在的经济矿物资源。

9.8 深海热液口生物群落的生物地球化学

在太平洋东部 2500 m 深处，热液口周边生活着丰富的生物群落。该群落于 1977 年被发现，由细菌、管状蠕虫、软体动物和其他生物体组成，其中很多被鉴定为新物种（Corliss et al. 1979，Grassle 1985，图 9.28）。在墨西哥湾和其他地区，包括大西洋中脊裂谷 15 km 处的深海热液口也发现相似的生物群落（Kelley et al. 2005）。在完全黑暗环境下，这些群落依靠细菌化能合成作用，将热液口释放的硫化氢（H_2S）与深层海水 O_2 和 CO_2 作用产生碳水化合物（Jannasch and Wirsen 1979，Jannasch and Mottl 1985）：



$$O_2 + 4H_2S + CO_2 \rightarrow CH_2O + 4S\downarrow + 3H_2O \qquad (9.8)$$

当海水与热液口水相混合时，化能合成细菌的 H_2S 消耗量与 O_2 浓度下降相关（Johnson et al. 1986b）。这一反应没有通过光合作用而产生有机物。然而，我们必须记得，深层海水的化能合成反应对 O_2 的依赖性使其与地球其他地方的光合作用相关联。热液口的其他细菌可利用与 H_2S 同时释放的甲烷、氢和还原金属等进行化能合成反应（Jannasch and Mottl 1985，Petersen et al. 2011）。

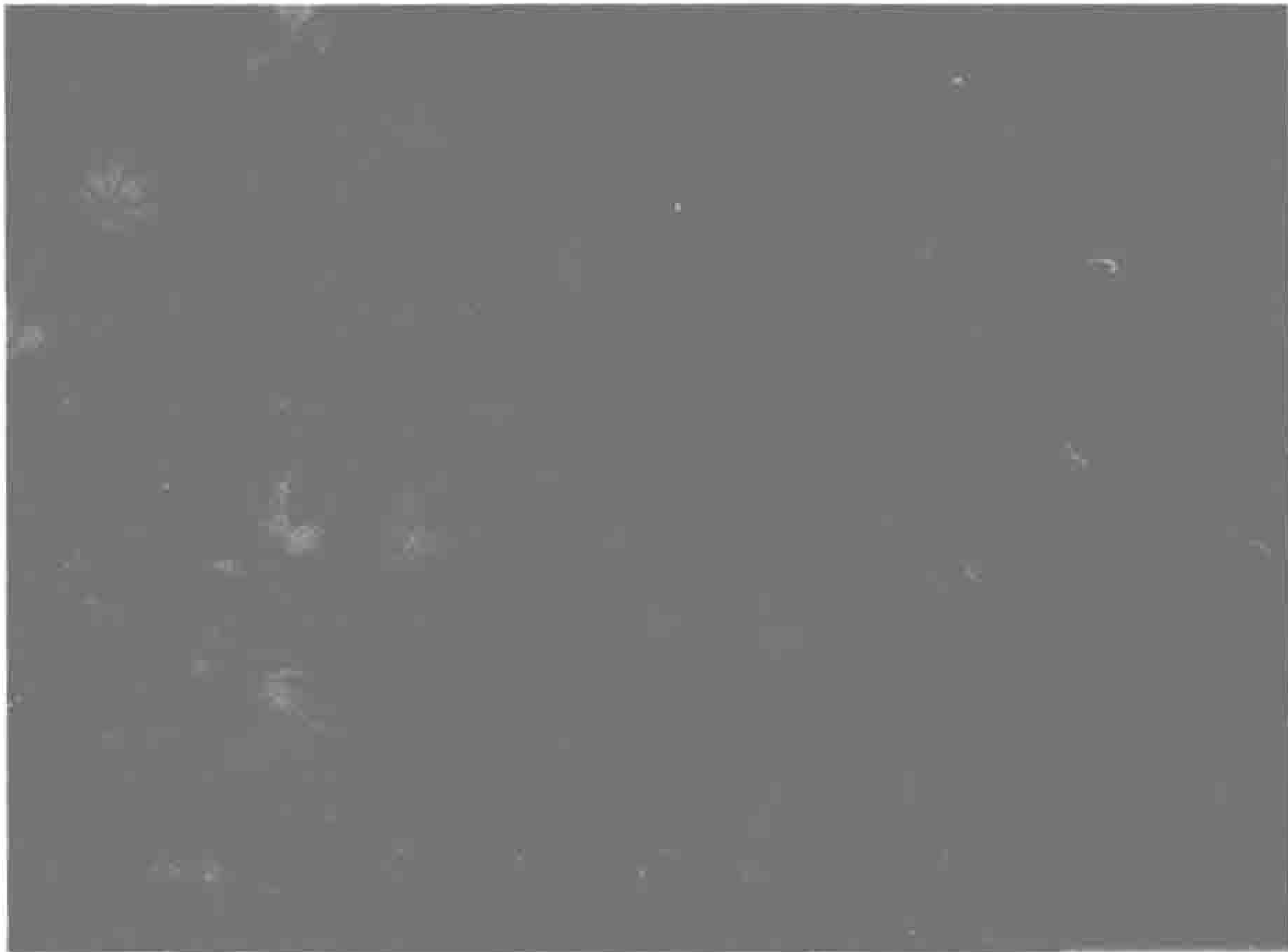


图 9.28 东太平洋洋隆 2850 m 深处一热液口水母体海蜇。
来源：ROV Jason II 拍摄。图片由杜克大学首席科学家 Emily M. Klein 友情分享。

基于化能合成反应，细菌养活热液口群落中的其他高等生物（Grassle 1985，Levesque et al. 2005）。一些细菌与高等生物形成共生体。与管状蠕虫（*Riftia*）共生的细菌沉积元素硫，使硫管柱快速生长，达 1.5 m 长（Cavanaugh et al. 1981，Lutz et al. 1994）。在热液口附近高密度沉积物生长的滤食性贝类直径可达 30 cm。这些群落是动态的，一个特定的热液口活跃期只有约 10 年。由于在碳酸盐补偿深度之下，当热液口活动停止时贝壳溶解非常慢（Grassle 1985），这些生物的后代必须继续分散寄居到新的热液口系统。

不同金属类元素和 Si 溶解在低氧化还原状态的热液海水中。与海水混合后，金属硫化物沉淀作用可从海水中移除 S 多达 100×10^{12} g $S \cdot yr^{-1}$（Edmond et al. 1979，Jannasch 1989），虽然在全球 S 循环（图 9.29）中使用了较低的数据（27×10^{12} g $S \cdot yr^{-1}$）（Elderfield and Schultz 1996）。Mn 和 Fe 也以难溶的氧化物（MnO_2 和 FeO）和结核沉积在海床。铁氧化物从海水中移除钒（V）和其他元素，相当于移去 25%的河流径流年 V 输入量（Trefry and Metz 1989）。

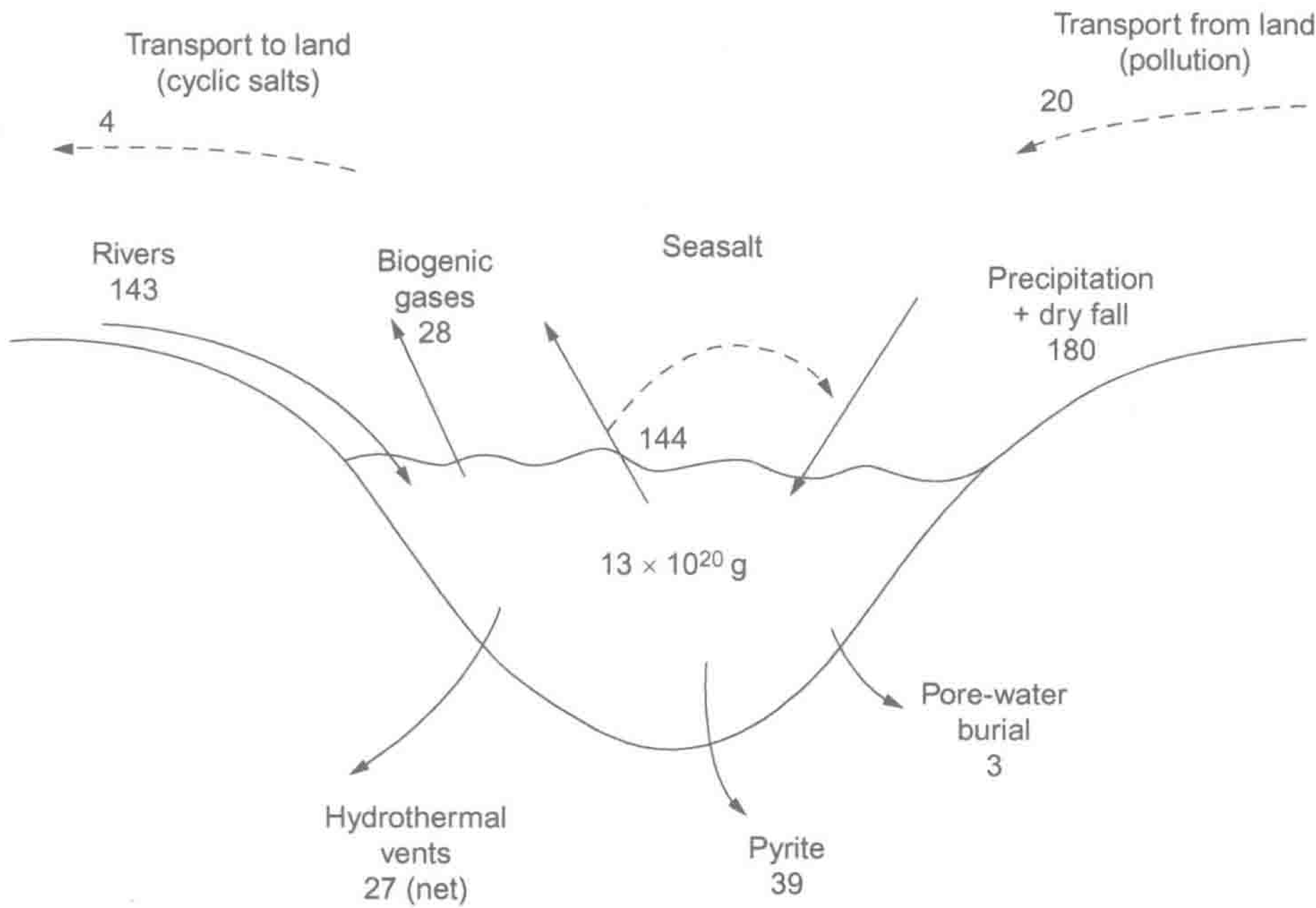


图 9.29　世界海洋的 S 收支，显示了主要通量（单位为 10^{12} g $S \cdot yr^{-1}$）（也可参考图 13.1）。

来源：河流径流输入（Meybeck 1979）、气态输出（Lana et al. 2011）、热液通量（Elderfield and Schultz 1996）和黄铁矿沉积（Berner 1982）。

图中文字：Transport to land：输送到陆地；Transport from land（pollution）：输送自陆地（污染）；River：河流；Biogenic gases：生源气体；Seasalt：海盐；Precipitation+dry fall：降水和干沉降；Hydrothermal vents：热液口；Pyrite：黄铁矿；Pore-water burial：孔隙水掩埋。

热液口对海洋 Ca、Mg 和 SO_4 的收支具有全球意义，这些不寻常的化能合成群落对不寻常区域生命的存在具有重要的意义，在这些区域氧化态和还原态物质一起参与生物地球化学循环。热液口群落持续繁衍的生命可能类似地球和其他行星一些最古老环境中的生命进化（第 2 章）。

9.9 海洋硫循环

硫是海洋中第二高丰度的阴离子，主要以 SO_4^{2-}为主（表 9.1）。河流径流输入和大气沉降是海洋主要的 SO_4 来源（图 9.29），但绝大多数的大气沉降来自于海盐气溶胶，而其很快地再沉降到海洋表面（即循环盐）。热液口的金属硫化物沉淀和沉积物形成的生源黄铁矿是主要的海洋 S 库。海洋浮游植物和细菌从海水中异化还原 SO_4 使 S 被同化进入蛋白质中（Giordano et al. 2005）。海水 SO_4 呈很高的保守性，相对于河流径流输入，其平均滞留时间约为 1000 万年。

尽管海水具有较高氧化还原电位，海水中仍含有各种还原态硫化合物，可能存在于厌氧微域和亚氧化海水中。据推测，硫氧化态与还原态间存在快速循环，基因测序表明存在化能自养硫氧化途径［式（2.16），Canfield 2010，Swan et al. 2011］。

海洋是大气二甲基硫化物［$(CH_3)_2S$］的主要来源。微量的这种气体使滨海海域产生“海味”（Ishida 1968）。浮游植物死亡细胞释放丙酸二甲基硫（DMSP），进一步分解释放二甲基硫化物（DMS）（Kiene 1990）。该反应受 DMSP 裂解酶催化。浮游动物摄食对 DMS 释放进入海洋十分重要（Dacey and Wakeham 1986，Wolfe et al. 1997）。作为有机态硫，DMSP 约占 10%的浮游植物碳含量（Stefels et al. 2007）和多达 15%的摄食食物链碳流（Kiene et al. 2000，Simo et al. 2002）。然而，不是所有浮游植物细胞释放的 DMSP 都转化为 DMS（Kiene and Linn 2000）。某些浮游细菌能将相当量的 DMSP 转化为其他硫化物（Howard et al. 2006），还有一些细菌和浮游植物将 DMSP 作为硫源同化（Kiene et al. 2000，Tripp et al. 2008，Vila-Costa et al. 2006，Reisch et al. 2011）。最后，只有很少部分 DMS 逸出到大气中，剩余部分被表层海水细菌分解（Kiene and Bates 1990，del Valle et al. 2009）。DMS 在海水中的平均滞留时间约为 2 天。

基于全球硫循环平衡，Lovelock 等（1972）最先提出 DMS 是海洋释放的主要含硫气体，直到 Maroulis 和 Bandy（1977）在美国东海岸海域能检测到大气 DMS 组分。DMS 现已被认知是海水和海洋大气的微量组分，海洋-大气界面的 DMS 扩散梯度表明全球 DMS 大气通量约为 10×10^{12}~30×10^{12} g $S \cdot yr^{-1}$（Lana et al. 2011，图 9.30）。这是大气含硫气体的最大自然排放源（Kjellstrom et al. 1999）。

相对于陆地和淡水湿地环境中 H_2S 是气态 S 损失的主要形态，海洋 H_2S 排放量很小（Andreae et al. 1991，Shooter 1999）。海洋也是大气羰基硫化物（COS）的主要来源，但是 COS 通量（约为 0.04×10^{12} g $S \cdot yr^{-1}$，第 13 章）仅占海洋硫收支的很少一部分。因此，DMS 是海洋气态硫损失的主要形态。DMS 也是盐沼湿地重要的含硫气体排放组分（Steudler and Peterson1985，Hines et al. 1993）。Iverson 等（1989）认为美国东海岸河口盐度的上升促使了 DMS 及其前体 DMSP 浓度增加。

大气 DMS 迅速被羟基自由基氧化形成 SO_2，形成硫酸盐气溶胶，随降水而沉降（Shon et al. 2001，Faloona et al. 2009，第 3 章）。北太平洋上空大气近 80%的非海盐硫酸盐（nss）来自于 DMS，其余的来自土壤灰尘和污染（Savoie and Prospero 1989）。据估计，10%的欧洲工业国大气硫含量来自于海洋 DMS（Tarrason et al. 1995）。第 13 章将详细介绍 DMS 和 SO_4^{2-}气溶胶对气候的潜在影响。

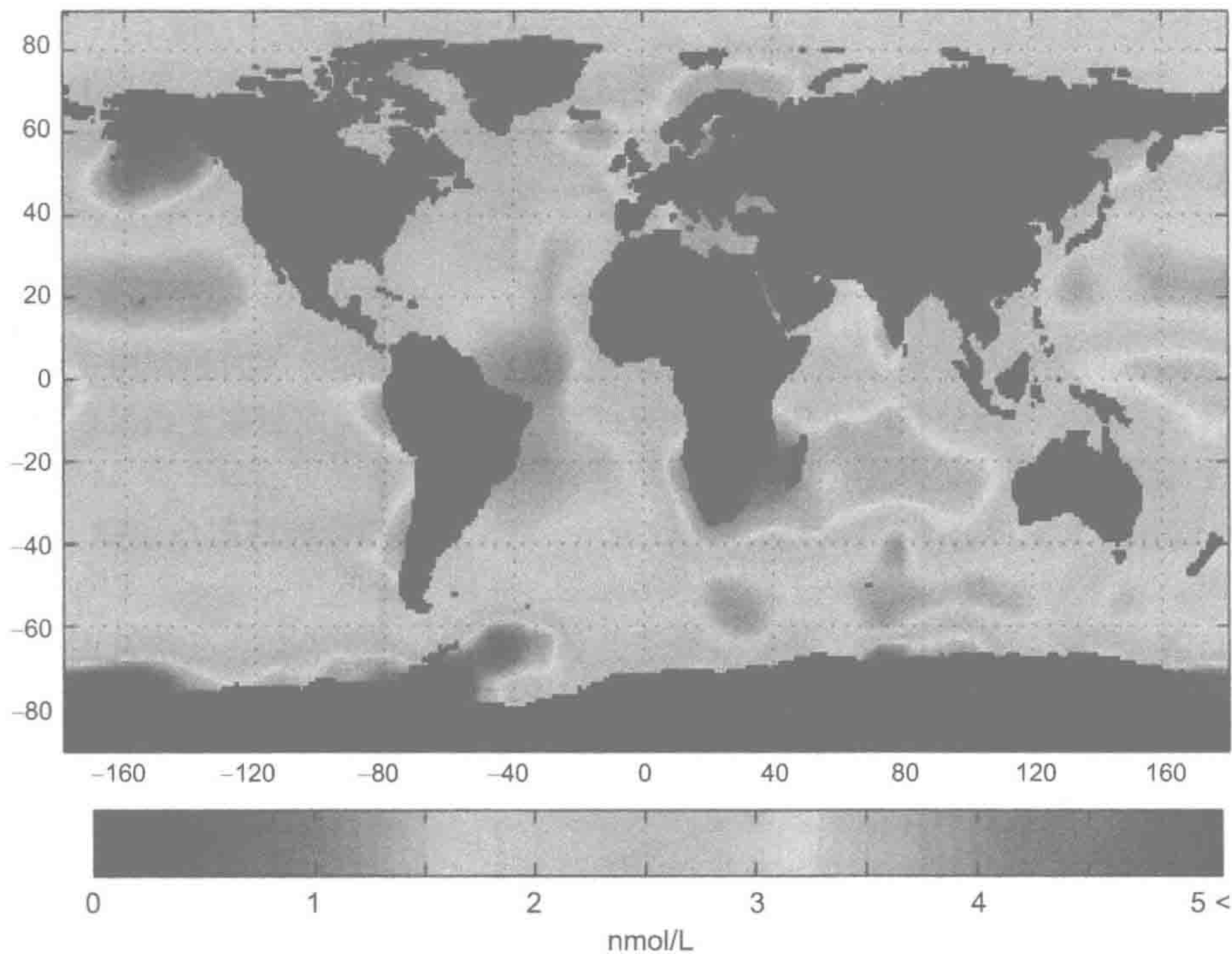


图 9.30 海洋表面二甲基硫酸盐年平均浓度（nmol/L），高浓度 DMS 区域出现在高纬度海域。
来源：Lana et al.（2011），美国地球物理协会授权使用。

9.10 生物地球化学的沉积记录

海洋沉积物保留着整个地质年代的海洋条件记录（Kastner 1999）。富含 $CaCO_3$ 的沉积物和沉积岩（钙质软泥）表明该海域过去曾是高产的浅海，有孔虫和虫黄藻生长繁盛。深海沉积物以硅酸盐粘土矿物为主，含有高浓度的 Fe 和 Mn（红粘土）。蛋白石表明硅藻生长的历史环境，其沉积物富含有机碳，位于有机质快速掩埋的近岸海域（图 9.11）。保存生物物种组成变化也被用于推测地质历史时期的海洋气候、循环和生产力（Weyl 1978，Corliss et al. 1986）。例如，硅藻沉积物锗（Ge）/硅（Si）比值被用于推测大陆风化作用历史速率的变异（Froelich et al. 1992）。

钙质沉积物记录着古地球温度的变化。在冰期大陆冰盖增长时，相对于海水，冰盖所含 $H_2{}^{18}O$ 被贫化，这是因为 $H_2{}^{16}O$ 更易从海面蒸发，输送到大陆以降雨与降雪形式沉降。当大量的水被冰储存从海洋消失时，剩余海水相对于现今海水富含 $H_2{}^{18}O$。碳酸盐沉积是其与海水平衡反应的结果［式（9.3）～式（9.5）］，因此，测定沉积碳酸盐中 ^{18}O 含量可表征海洋体积与温度的历史变化（图 9.31）。

海水锶（Sr）含量的历史变化也是地球化学家感兴趣的问题，由于大陆岩石风化速率的变化导致海洋 Sr 同位素比变化（Dia et al. 1992）。大部分 Sr 最终通过与 $CaCO_3$ 共沉淀作用从海洋移去（Kinsman 1969，Pringitore and Eastman 1986）。在强风化时期，海水 ^{87}Sr 浓度随富含 ^{87}Sr 的大陆岩石风化而增加。因此，海洋碳酸盐岩 ^{87}Sr 含量可作为大

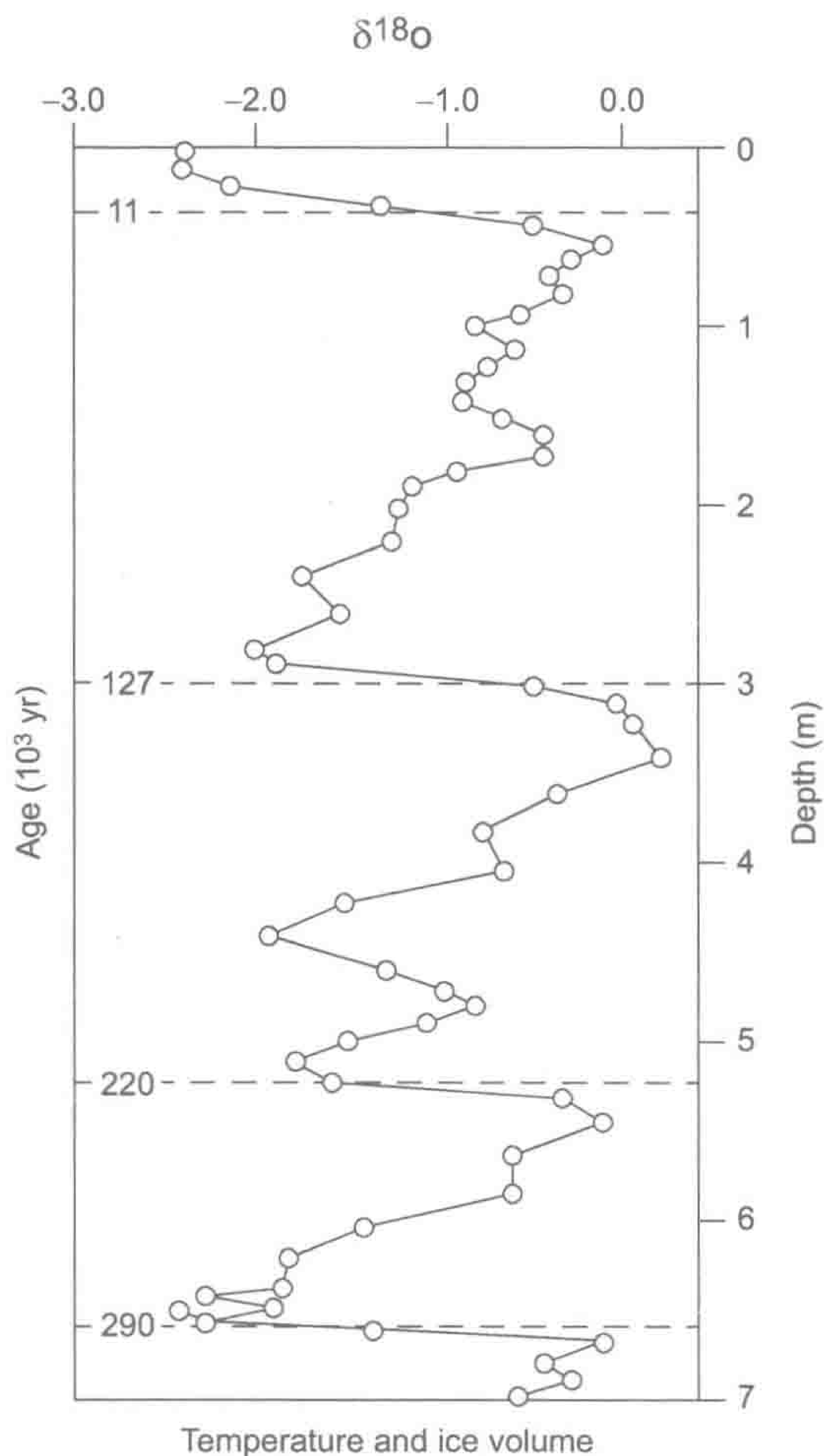


图 9.31　30 万年以来加勒比海沉积碳酸盐 $\delta^{18}O$ 丰度的变化。末冰期（2 万年前）海水 $\delta^{18}O$ 富集与低海平面和高 $H_2{}^{18}O$ 海水组分相关。
来源：Broecker（1997）

陆岩石长期风化速率的表征指标（Richter et al. 1992）。对 Ca 而言，岩石风化速率与碳酸盐沉积速率的相关关系可由碳酸盐沉积物 $\delta^{44}Ca$ 丰度来表征（De La Rocha and Depaolo 2000，Griffith et al. 2008）。中新世时期可能存在高风化速率，当时大气 CO_2 浓度比现今高。

碳酸盐是海洋硼（B）的一个小型库（20%的总 B 库）（Park and Schlesinger 2002），碳酸盐硼同位素比随海水 pH 变化。中新世（21 百万年）沉积有孔虫的硼同位素比表明海水 pH(7.4)低于现今海水 pH(8.1)，该结果与当时较高的大气 CO_2 浓度相一致（Spivack et al. 1993，Pearson and Plamer 2000）。类似的，末冰期沉积碳酸盐硼同位素比表明海水 pH 较高，而当时大气 CO_2 浓度较低（Sanyal et al. 1995）。在所有沉积物研究中，时间分辨率受到元素在海水中的平均滞留时间制约，硼的平均滞留时间超过 100 万年（Park and Schlesinger 2002）。

沉积有机质和 $CaCO_3$ 的 ^{13}C 丰度记录着地球的生物生产力。回忆一下，光合作用分馏 $^{13}CO_2$，优先利用 $^{12}CO_2$，植物含有比大气略高的 ^{12}C（第 5 章）。当大量的有机质累积在陆地和海洋沉积物中时，$^{13}CO_2$ 相对富集在大气和海水（如 $H^{13}CO_3$）中。Arthur 等

（1988）认为白垩纪后期海洋碳酸盐具有较高的 ^{13}C 含量表明大量的光合有机碳被储存。类似的变化也见于成煤时代（二叠纪）腕足类的 ^{13}C 含量（Brand 1989）。假定二叠纪有大量有机碳储存，则大气 O_2 浓度可能升高（Berner and Canfield 1989）。

9.11　小　结

海洋生物地球化学与陆地生物地球化学截然不同。陆地环境具有空间异质性，即使在很短的距离内土壤性质差异也很大，包括氧化还原电位和养分周转。相对而言，海洋则高度混匀。大个体、长生命周期的植物主宰着陆地初级生产量，而海洋初级生产量则为小个体、短生命周期的浮游植物主宰。一部分未被降解的海洋有机质累积在沉积物中，而土壤只有非常少的有机质永久储存。陆地植物植根于土壤，土壤承载了细菌和真菌参与的几乎所有养分再循环过程。土壤有时会干燥，限制了许多地区的 NPP。相反，海洋浮游植物生长在养分循环介质中，从来不受水分限制。

通过缓冲大气组分和温度，海洋对地球气候起着巨大的调节作用。pH 8.1 和氧化还原电位 200 mV，这是覆盖 71%地球表面海水的生物地球化学环境条件。海洋大多数离子有着很长的平均滞留时间，并在过去至少 100 万年或更长时间内其浓度相对恒定。很不幸的是，所有这一切无不在强化传统认知，即海洋对现代社会废液具有无限的稀释潜力。当我们在远洋海域发现鱼类和鸟类体内含有高浓度的汞及其他毒物时，我们认识到这一观点不再正确（Monteiro and Furness 1997，Vo et al. 2011）。

审视沉积记录，我们看到海洋的体积、养分和生产力等曾经由于全球气候变化发生了巨大变化。我们已有足够的理由怀疑滨海海域生产力受人为输入 N 和 P 的影响（Beman et al. 2005）。大洋中心海盆的温度和生产力变化已很好地表明了全球变化正在影响整个海洋（Behrenfeld et al. 2006，Polovina et al. 2008）。许多研究表明全球海洋海水氧含量下降（Whitney et al. 2007，Helm et al. 2011）。随着气候变暖，海洋翻转环流将下降，导致表层海水 NPP 下降（Schmittner 2005，Lozier et al. 2011）。未来海洋比现代海洋将更暖、更酸、更低生产力，而日益增长的人口期待更高的海洋生产力。

推荐阅读

Berner, E.K., and R.A. Berner. 2011. *Global Environment* (third ed.). Princeton University Press.
Broecker, W.S. 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt Brace Jovanovich.
Burdige, D.J. 2006. *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press.
Drever, J.I. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters* (third ed.). Prentice Hall.
Falkowski, P.G., and A.H. Knoll. 2007. *Evolution of Primary Producers in the Sea*. Academic Press/Elsevier.
Holland, H.D. 1978. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley.
Millero, F.J. 2005. *Chemical Oceanography*. CRC Press.
Sarmiento, J.L., and N. Gruber. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press.

习题

9.1 海水最大的水溶性无机磷酸根浓度是多少？

9.2 深海 C、N 和 P 的再循环效率是多少？由陆地和大气向海洋输入的这些元素年通量中，有多少比例会沉积在沉积物中？

9.3 根据表 9.1 海水主要成分，以其平均滞留时间（年）和元素的海水与地壳（表 4.1）浓度比作图。怎样解释该结果？

9.4 根据式（7.26），估算海水碱度（meq/L）（表 9.1）。然后，参照式（7.25），当海水 pH 为 8.1 时，CO_3^{2-}对海水总碱度的贡献是多少？

9.5 大气 CO_2 浓度与海水 $[H_2CO_3^*]$溶解平衡符合亨利定律，即

$[H_2CO_3^*]/pCO_2 = 0.0347\ mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$（$T$=25℃、1 大气压）

（其中，$H_2CO_3^*$表示溶解的 CO_2 与 H_2CO_3 之和。）

海水中碳酸分解为 HCO_3^-：



$H_2CO_3^* \rightarrow HCO_3^- + H^+$，pK = 6.54–0.0071（T）

HCO_3^-分解形成 CO_3^-：



$HCO_3^- \rightarrow CO_3^- + H^+$，pK = 10.59–0.0102（T）

假设未来 50 年内，大气 CO_2 浓度由 400 $\mu L \cdot L^{-1}$ 上升到 560 $\mu L \cdot L^{-1}$，则将会有多少 CO_2 进入表层海水（1~100 m）？

第2篇 全球循环

CHAPTER 10

第10章 全球水循环

提 纲

10.1 引 言

水的年度循环是地球表面最大的一种化学物质运动。通过蒸腾与降水，水把地球接收的热能从赤道向两极传输，其过程就像蒸汽供暖系统一样，把热量从火炉传递到房子的各个房间。大气层水汽运动决定了全球的降雨分布，而陆地年有效水量是决定植物生长最重要的单一因素（Kramer 1982）。当一地降水量超过蒸发量时，形成地表径流。地表径流把物理和化学风化作用产物输送到海洋。

本章我们将阐述全球水文循环的概况，然后简单回顾一下水文循环和全球水平衡的历史变化的一些特征。最后，我们探讨一下未来全球气候变化和其他人类活动影响下的水循环变化。这些变化可能已直接影响了全球植物生长模式、海平面高度和生物地球化学循环的物质运动。

我们常常忽视丰富的淡水是人类生存的最基本资源。水循环变化对未来农业生产和人类社会的经济与社会财富具有重要的影响（Vörösmarty et al. 2000）。考古学家在遗址中发现贯穿人类历史的各类输水设施遗迹（Bono and Boni 1996，Sandor et al. 2007）。大规模的干旱可能与约公元前 2200 年的中东早期美索不达米亚文明崩溃（Weiss et al. 1993）和约公元 900 年墨西哥玛雅文明消失（Hodell et al. 1995，Peterson and Haug 2005，Medina-Elizalde and Rohlijing 2012）有关。

10.2 全球水循环

全球水文循环的水量非常之大，传统常用立方千米（km^3）为单位描述蓄水量和传输量（图 10.1）。每立方千米水相当于 10^{12}L 体积和 10^{15}g 重量。水循环的水通量还可用平均深度来表示。例如，假设所有的降水在陆地表面是均匀分布的，每个气象台站记录深度为约 700 $mm \cdot yr^{-1}$。深度单位还被用于表示径流和蒸发量（图 4.17）。例如，海洋年蒸发量相当于每年从海洋表面移走 1000 mm 海水。

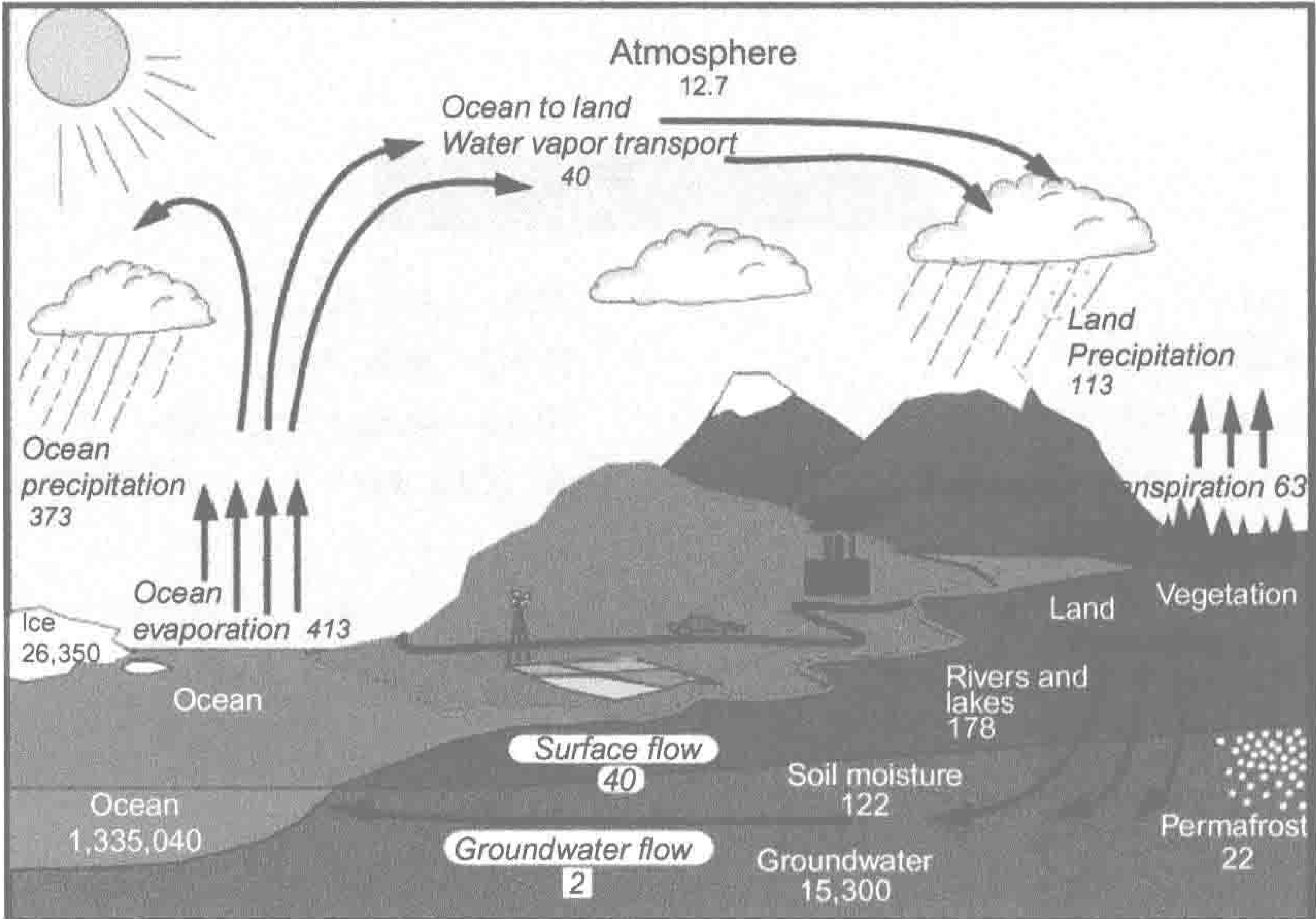


图 10.1 全球水文循环，水储量单位为 10^3 km^3，水流通量单位为 $10^3 \cdot km^3 \cdot yr^{-1}$。

来源：Trenberth（2007），美国气象协会授权使用。

图中文字：Atmosphere：大气；Ocean precipitation：海洋降水；Ice：冰；Ocean to land：海洋到陆地；Water vapor transport：水汽传输；Ocean evaporation：海洋蒸发；Surface flow：地表径流；Groundwater flow：地下径流；Soil moisture：土壤水分；Groundwater：地下水；Land precipitation：陆地降水；Evaporation transpiration：蒸发蒸腾；Vegetation：植被；Percolation：渗滤；Rivers and lakes：河流与湖泊；Permafrost：永冻层。

海洋无疑是全球水循环最主要的库（图 10.1）。海水占地球表面总水量的 97%以上。海洋平均深度是 3500 m（第 9 章）。两极冰盖和大陆冰川是地球的第二大水库。约 70%的世界淡水冻结在南极洲（Parkison 2006）。不计海洋和冰盖，只有不到 1%的地球表面水是淡水，分布于河流、湖泊和地下水。

全球土壤含有 121 800 km^3 水，其中约 58 100 km^3 位于植物根区（Webb et al. 1993）。大部分淡水存在于不饱和层或渗流层下方，称为地下水（第 7 章）。地下水的全球体积估量非常粗放，约 4 200 000~23 400 000 km^3。但除了为数不多的深根植物（Dawson and Ehleringer 1991）和具有创造性的人类外，生物圈对地下水的利用非常少。大气层水储量非常微小，通常只相当于约 25 mm 的降水量［式（3.4）］。尽管如此，每年有大量的水通过大气层传输。

蒸发作用每年从全球海洋带走约 413 000 $km^3 \cdot yr^{-1}$ 的水（Syed et al. 2010）。基于从大

气中损失，海洋水的大气平均滞留时间约为 3100 年。其中，只有约 373 000 $km^3 \cdot yr^{-1}$ 海洋水汽以降水形式返回海洋，剩余水汽成为陆地降水，约 113 000 $km^3 \cdot yr^{-1}$。全球植物蒸腾作用和地表蒸发作用将 63 000 ±13 100 $km^3 \cdot yr^{-1}$ 水量从土壤输入大气（Ryu et al. 2011）。植物蒸腾作用（T）贡献存在区域性差异（表 10.1），但全球植物贡献了约 60%的总陆地蒸散量（ET）进入大气（Choudhury et al. 1998，Alton et al. 2009）。温室实验表明，T/ET 比值的变化范围从 25%植被覆盖率区域的 61%增加到 100%植被覆盖率区域的 83%（Wang et al. 2010a）。基于降水输入或蒸散损耗，大气土壤水的平均滞留时间约为 1 年。

表 10.1 陆地生态系统水分损失途径及相对重要性（所有数据以%表示，T/ET 比值除外）

植被类型	降水量（$mm \cdot yr^{-1}$）	蒸腾量	蒸发量	径流和补给水量	T/ET	参考文献
热带雨林	1623	45	56		45	Banerjee，Galoux et al. 1981
	2000	49	26	26	65	Salati and Vose 1984
	2000	62	19	19	77	
		40	10	50	80	Shuttleworth 1988
	2209	56	11	32	84	Leopoldo et al. 1995
	2851	31	21		60	Calder et al. 1986
	3725	14	9		61	Frangi and Lugo 1985
温带针叶林	366	52	53		52	Prazak et al. 1994
	595	59	36		55	Gash and Stewart 1977
	626	50	49		50	Lutzke and Simon，Galoux et al. 1981
	627	40	48		11	Lutzke and Simon
	710	47	39		55	Rutter，Galoux et al. 1981
	725	37	22	41	63	Tajchman 1972
	1085	49	15	41	77	Waring et al. 1981
	1127	8	12	80	39	Barbour et al. 2005[a]
	1225	49	15	38	77	McNulty et al. 1996
	2175	35	13	46	70	Waring et al. 1981
	2355	16	11	72	50	Waring et al. 1981
	2620	7	23		23	Hudson 1988
温带落叶林	349	39	58		40	Mitchell et al. 2009 and personal communication
	313	49	36	5	58	Molchanov，Galoux et al. 1981
	549	54	9		86	Ladekarl 1998
	590	28~47				Gebauer et al. 2012[a]
	669	73	27		73	Pago et al. 2009
	763	33	15		69	Granfer et al. 2000[a]
	1333	19	14		58	Wilson et al. 2001[a]
	2175	28	12	55	70	Waring et al. 1981
寒带森林	250	46	25		65	Grelle et al. 1997
	271	51				Cienciala et al. 1997
	872	45	8		85	Telmer and Veizer 2000
	502	39	35		53	Ten studies by Molchanov 1963，Choudhury et al. 1998
	1237	19	26		42	Delfs 1967，Choudhury et al. 1998

续表

植被类型	降水量（mm·yr^{-1}）	蒸腾量	蒸发量	径流和补给水量	T/ET	参考文献
地中海灌木林	475	60	40		60	Poole et al. 1981
	475	32	51	4	39	
	590	35	55	10	39	
热带草原	180	32	68		32	Hsieh et al. 1998[b]
	570	59	41		59	Chadwick et al. 2003
	1380	60	39		61	
	2500	72	28		72	
温带草原	365	65				Trlica and Biondini 1990[a]
	341	49	51		49	Lauenroth and Bradford 2006
		67	33	0	67	Massman 1992
	350	39	73		39	Hu et al. 2009
	477	37	67		37	
	580	56	83		56	
	580	39	49		44	
干旱草原	144	45	55	0	45	Floret et al. 1982
	150	34	56	10	38	Paruelo and Sala 1995
	275	55	34		62	Huang et al. 2010[a]
沙漠	150	35	65		35	Smith et al. 1995
	150	38	62		38	Liu et al. 2012
	165	27	73		27	Lane et al. 1984
	210	72	28		72	Schlesinger et al. 1987
	200	80	20		80	Liu et al. 1995
	260	21	36		37	Cavanaugh et al. 2011[a]
	212	21	27		44	

a. 仅为生长季；

b. 数据为各样地土壤水分损失百分比。

当降水量低于平均值时，干旱形成相对较快，影响各种生态系统过程。2005 年旱灾导致亚马孙流域雨林地区损失超过 1.2×10^{15} g C 进入大气（Philips et al. 2009，Tian et al. 1998，Potter et al. 2011）。由于陆地降水量超过蒸散量，来自于地表溪流和地下水约 40 000 km^3·yr^{-1} 的水量形成地表径流。在滨海地区，河流地表径流受流向海洋的地下水补充，这一补充水量可能很大，但很难被估算（Moore 1996，2010）。有研究估计该流量约为 2200~2400 km^3·yr^{-1}（Zektser et al. 2007）。

这些全球平均值掩盖了水循环巨大的地区性差异。海洋表面蒸发量是不均匀的，从热带的 4 mm·d^{-1} 到两极的＜1 mm·d^{-1}（Mitchell 1983）。尽管大部分降水发生在热带地区，但热带海洋蒸发量超过了降水量，呈地区性净水汽通量进入大气。流向大气的净水汽通量使热带海洋盐度较高（图 9.5），同时大气水汽运动把潜热输送到极地地区（Trenberth and Caron 2001）。

陆地上水蒸发量与降水量的相对平衡具有巨大的地区性差异。热带雨林地区降水量

远远超过其蒸散量。Shuttleworth（1988）估算亚马孙雨林地区 50%的降水量成为地表径流（表 10.1）。沙漠地区降水量和蒸散量基本持平，因此没有地表径流，只有有限的地下水补给（Scanlon et al. 2006）。全球河流平均将约 1/3 的降水量从陆地输入海洋（Alton et al. 2009）。约 11%的降水量成为地下水（12 666 $km^3 \cdot yr^{-1}$，Doll and Fiedler 2008，Zektser and Loaiciga 1993），地下水平均滞留时间约为 1000 年（Slutsky and Yen 1997）。

水文学家提出了潜在蒸散量（potential evapotranspiration，PET）概念，用于表征在土壤湿润和植物覆盖率 100%假设下，特定地区气候条件下可能发生的最大蒸散量。由于植物从深层土壤吸收水分，并且植被群落叶面积指数＞1.0，PET 要高于开放水面的蒸发量（第 5 章）。在热带雨林中，PET 和实际蒸散量（AET）基本平衡（Vörösmarty et al. 1989）。沙漠土壤由于长期干燥，PET 远高于 AET。美国新墨西哥州南部平均降水量约为 210$mm \cdot yr^{-1}$，但所接受的太阳辐射能潜在地蒸发超过 2000 $mm \cdot yr^{-1}$ 的土壤水分。

在温暖潮湿环境，AET（图 10.2）常用于预测初级生产量（图 5.8）、矿化作用（图 5.17）和微生物活性（图 4.3）。影响降雨量和 AET 的气候变化对生物圈影响巨大。AET 年变异性在低 AET 地区最显著，导致沙漠净初级生产量随年降水量激烈变化（Frank and Inouye 1994，Prince et al. 1998）。苔原和北方林地生态系统 AET 较稳定，湿润土壤为植物提供充足的水分。

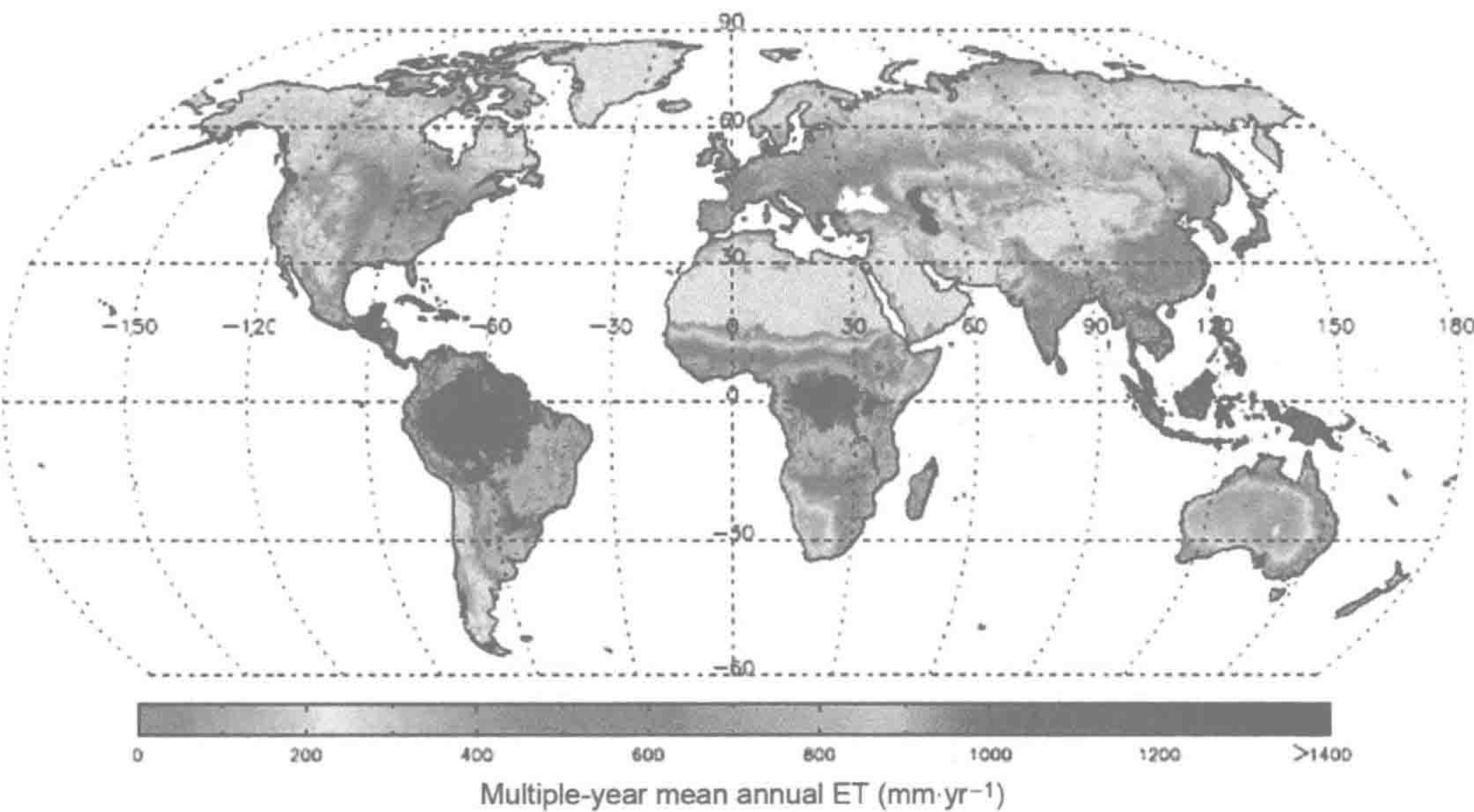


图 10.2　全球陆地蒸散作用的水分损失。
来源：Zhang et al.（2010），美国地球物理学会授权使用。
图中文字：Multiple-year mean annual：数据是多年平均值。

陆地植物的净初级生产量（60×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$）和蒸腾土壤水量（约 63×10^{18} g $C \cdot yr^{-1}$ 的 60%）估算表明，全球植被平均水利用率为每摩尔水固定约 2.4mol CO_2［式（5.3）］，略微高于植物生理学家测定的单叶值（第 5 章）。

降水来源在地球不同地区差别很大。海洋区域的降水几乎全部来自海洋。陆地海洋性气候区和季风气候区降水也大部分来自海面蒸发。来自陆地蒸散量的降水贡献百分率

未被精确计算，存在地区性变异，全球估计为 10%~60%（Trenberth 1998，van der Ent 2010）[①]。

亚马孙流域 25%~50%的降水量可能来自流域内的蒸散量，其余的来自于大气长距离输送的其他地区蒸散量（Salati and Vose 1984，Eltahir and Bras 1944）。亚马孙林地蒸散量被深根植物最大化（Nepstad et al. 1994），亚马孙流域蒸散量对区域植被破坏具有长期的重要性。应用常用的地球气候循环模型，Lean 和 Warrilow（1989）指出将亚马孙雨林替换为稀树草地可减少区域蒸发量和降水量，升高地表温度（Shukla et al. 1990）。

通过城乡比较可知，植物蒸腾作用具有区域降温作用（Juang et al. 2007）。在半干旱地区，植被去除导致降水减少，土壤温度升高（Balling 1989，Kurc and Small 2004，He et al. 2010），沙漠化加快（Schlesinger 1990，Chahine 1995，Koster et al. 2004）。因此，陆地植物蒸腾作用是决定水文循环和全球气候中水分输送的一个重要因素。

全球河水径流量估计为 33 500~47 000 $km^3 \cdot yr^{-1}$（Lvovitch 1973，Speidel and Agnew 1982）。最近基于卫星观测的全球估值表明，在 1994~2006 期间注入海洋的河流径流量为 36 055 $km^3 \cdot yr^{-1}$（Syed et al. 2010）。在全球模型中，研究者假设年度河流径流量约为 40 000 $km^3 \cdot yr^{-1}$（图 10.1）。不同河流的径流量贡献高度不均衡。全球 50 条最大河流贡献了约全球河流径流量的 43%；仅亚马孙河就贡献了约 20%的径流量。因此，根据大河数据来估算陆地向海洋的有机碳、无机氮和悬浮物的全球输送量是可靠的。由于大陆位置及其地表地形，流向海洋的地表径流存在较大的区域性差异（图 10.3）。北美平均地表径流量约为 320 $mm \cdot yr^{-1}$，而具有更大集水面积和沙漠的澳大利亚平均地表径流量仅 40 $mm \cdot yr^{-1}$（Tamrazyan 1989）。因此，流入海洋的水溶性和悬浮沉积物在不同大陆及河流间差异很大。

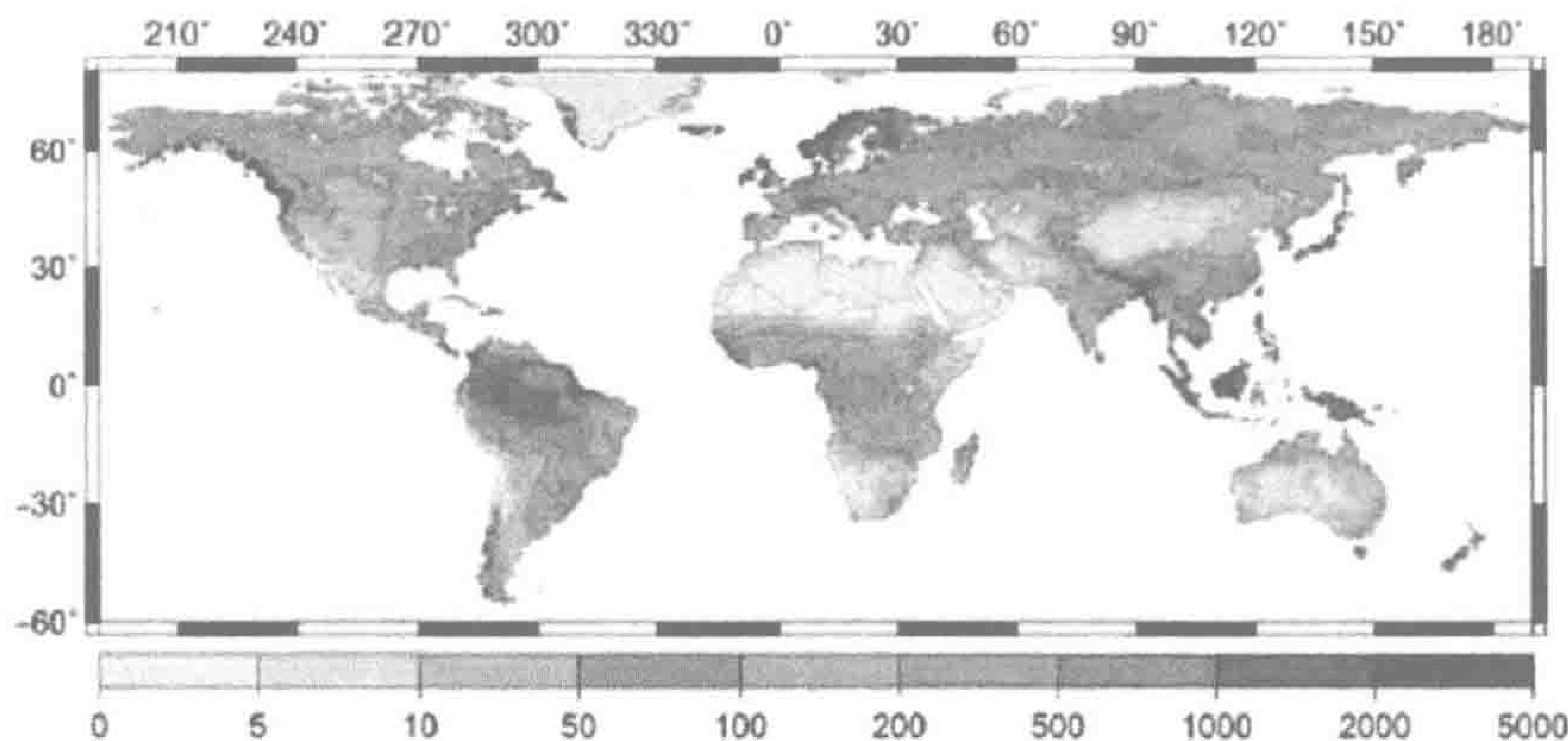


图 10.3 流入海洋的年径流量（单位：$mm \cdot yr^{-1}$）。
来源：Oki and Kanae（2006），美国科学促进会授权使用。

在北半球，77%的地表径流量经受水坝和其他设施调控的河流输送（Dynesius and Nilsson 1994，Nilsson et al. 2005），严重影响沉积物向海洋的输入。由于众多的蓄水设施和水库，水向海的传输时间平均增加了 60 天（Vörösmarty and Sahagian 2000）。Postel

① 注意该统计具有尺度依赖性。在局地尺度下，降水量几乎全部来自于局地以外；而在大区域尺度下，区域内部水分来源的贡献率将增加（Trenberth 1998）。

等（1996）估计当前人类利用全球 17%的河流水量（约 7000 km^3），由于农业灌溉使该大部分利用水转化为水汽（Rost et al. 2008）。

一些地区，如美国西南部，地表径流利用率高达 76%（Sabo et al. 2010）。人类开采地下水达 145~283 km^3·yr^{-1}（Wada et al. 2010，Konikow 2011），略少于地下水补给量的 2%，但地下水开采集中在干旱和半干旱地区，地下水开采量在当地是很大的（Rodell et al. 2009）。大部分开采的地下水用于农业灌溉（Siebert et al. 2010，Wada et al. 2012）。在美国加利福尼亚中部流域 2003~2010 年间地下水开采约 3 km^3·yr^{-1}，降低地下水位约 20.3 mm·yr^{-1}（图 10.4）。

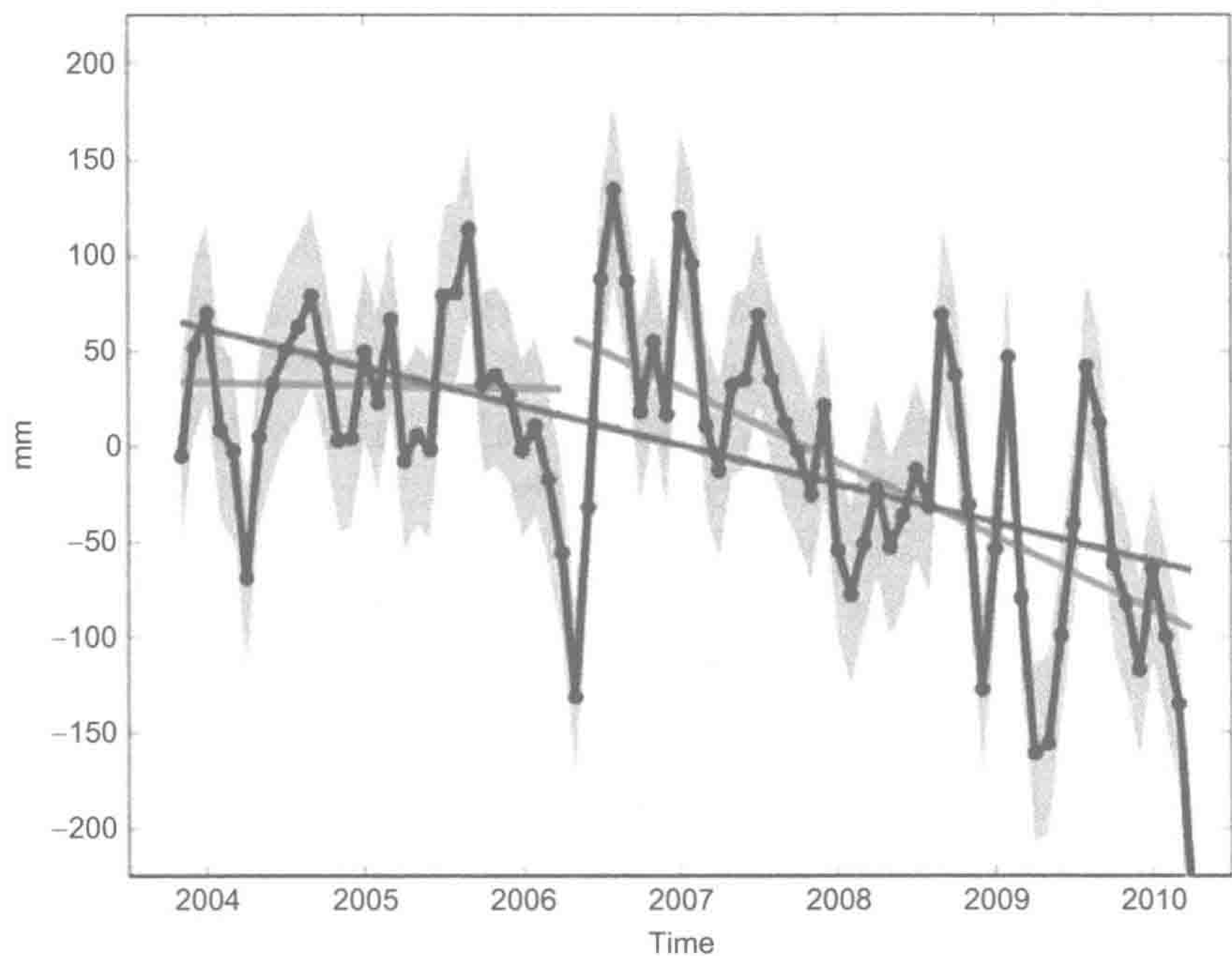


图 10.4　美国加利福尼亚中部流域地下水位，以 2004 年为基线的变化深度（mm）。
来源：Famiglietti et al.（2011），美国地球物理协会授权使用。

基于河流径流，海水平均滞留时间约为 34 000 年。不同海洋流域海水平均滞留时间不同。太平洋的水平均滞留时间为 57 500 年，远长于大西洋的 18 000 年（Spedel and Agnew 1982 p.30）。这与太平洋深层海水有较高的养分累积和较浅的碳酸盐补偿深度相一致（第 9 章）。尽管亚马孙河有巨大的径流量，流入大西洋的陆地径流量仍小于蒸发量。因此，大西洋呈净水量赤字，导致盐度升高（图 9.5）。相反，太平洋每年获得更多的淡水径流量。洋流带着来自太平洋和印度洋的水注入大西洋以保持平衡（图 9.3）。

10.3　水循环模型

已有多种模型被研发用于模拟水文循环中的水传输。流域模型模拟降水的去向，通过扣除蒸发量和植物吸收水量来计算径流量（Waring et al. 1981，Moorhead et al. 1989，Ostendorf and Reynolds 1993）。在这些模型中，土壤被看成是一系列年水分输入和输出

平衡的小箱子。超过土壤持水量的水通过次表面流流入更深的土壤层或下坡向土壤单元（第 8 章）。土壤水输送模型与土壤化学模型相耦合来预测地表径流元素的损失（Nielsen et al. 1986，Knight et al. 1985，Furrer et al. 1990）。

构建这些模型的主要挑战是计算植物吸收水量和蒸腾作用损失水量。水汽通量一般应用基础扩散定律公式来计算，其中水分损失由植物叶面和大气间的水势梯度或水汽压逆差来计算。水分损失受水汽阻力调控，包括叶气孔导度和风速（第 5 章）。Running 等（1989）在其林地水文模型中假设，当空气温度降到零下或土壤水势低至–1.6 MPa 时，冠层气孔导度为零。他们的模型在美国蒙大拿州西部不同类型林地对蒸散量和初级生产力给出了精确的区域尺度预测。

针对洲级陆地区域，对全球水文循环贡献的大尺度模型曾被构建。例如，Vörösmarty 等（1989）以 0.5° × 0.5°（经纬度）方格把南美洲划分成 5700 块。每个国家的大尺度地图用于对每个方格植被和土壤性质的表征，地方气象站数据被用于表征气候特征。一模型（图 10.5）用于计算每个方格的水平衡。降雨期间土壤水分含量增加，可达到基于土壤质地的田间最大持水量。在旱季土壤水分因蒸散作用损失，当土壤变干时水分损失量为 PET 的减少量。

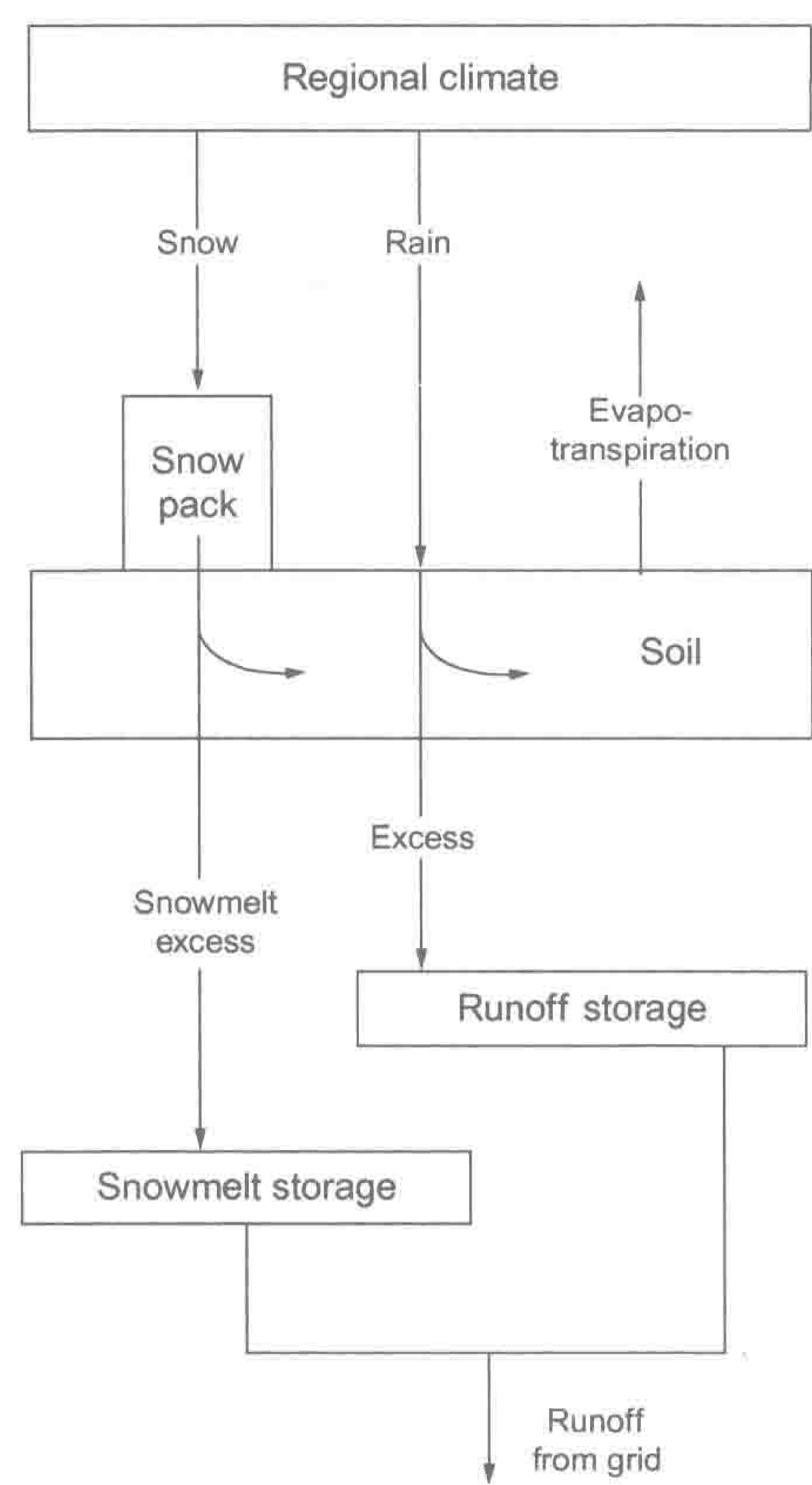


图 10.5　南美洲水文循环模型组成。

来源：Vörösmarty et al.（1989），美国地球物理协会授权使用。

图中文字：Regional climate：地区气候；Snow：雪；Snow pack：积雪量；Snowmelt excess：融雪多余水分；Snowmelt storage：融雪储水量；Rain：雨水；Excess：过量；Runoff storage：径流储水量；Evapotranspiration：蒸散量；Soil：土壤；Runoff from grid：地块地表径流。

该类模型可与其他模型（包括地球气候一般循环模型，第 3 章）结合来预测全球的生物地球化学现象。例如，将南美洲大陆土壤含水量的月份预测模型与已知的土壤含水量和反硝化作用关系耦合（图 6.17）来预测从土壤到大气的 N_2O 损失量和总气态氮损失量（Potter et al. 1996）。水平衡模型计算出的过量水会流入溪流，可用于预测大陆主要河流的径流量（Russell and Miller 1990，Milly et al. 2005）。土地利用和植被破坏等变化很容易加入到这些模型中，可预测洲级尺度的未来水文和生物地球化学变化。

10.4　水循环历史

如第 2 章所述，在原始地球吸积时期，水来自小行星、流星和彗星等。行星的吸积过程在约 45 亿年前基本完成。接着，水由火山从地幔释放出来（即脱气过程），直到当今火山喷发输送约 2.5 $km^3 \cdot yr^{-1}$ 水汽到大气（Wallman 2001）。当地球温度高于水沸点时，水汽被保持在大气层。当地球冷却后，几乎所有的水凝结形成海洋。即使这样，还是有少量的水汽和 CO_2 滞留在地球大气层，通过温室效应维持地球温度在冰点以上（第 3 章）。如今，水汽和云贡献了 75%的地球温室效应（Lacis et al. 2010，Schmidt et al. 2010a）。如果没有温室效应，地球表面会被厚厚的一层冰覆盖，那么生物地球化学也就失去了意义。

有证据表明地球液态海洋形成于 38 亿年前，从那时候起水文循环水量并没有太大变化。地表挥发性物质总目录（表 2.3）表明，约 155×10^{22} g 水来自于地壳脱气。该值与表 10.1 水总储量间的差量水分大多储存在沉积岩中。每年约 0.3~0.4 km^3 水随沉积物俯冲进入地幔中（Wallace 2005，Wallman 2001，Parai and Mukhopadhyay 2012，Alt et al. 2012）。由于俯冲海洋沉积物在进入地深层地幔前大量的水已经被脱气了，从而进入地幔的水量小于火山喷发排放进入大气的水量（Dixon et al. 2002，Green et al. 2010，van Keken et al. 2011，Alt et al. 2012）。尽管如此，大量的水，很可能是几倍于现今海洋的水量，保存在地幔之中（Marty 2012）。

由于平流层水汽量少，地球因此仅损失被光解的水量，可能少于整个地球历史脱气水总量的 35% [Yung et al. 1989，Yung and DeMore 1999（p.346），Pope et al. 2012]。金星所有的水以水汽存在并暴露在紫外线下，导致金星大量的水损失（第 2 章）。金星水持续损失导致现有水氢同位素 D/H 比值高，表明重同位素损失较慢（第 2 章）。大气累积的 O_2 和地壳氧化矿物表明，约 2%的地球水在地质年代为净光合作用所用（表 2.3）。

在整个地球历史时期，海平面相对变化伴随着地球构造运动，即海底山脉的增加或减少。海平面变化也伴随着全球温度变化，如冰河作用。根据地质记录，从更新世到 200 万年前的 16 个大陆冰河期，海水水量发生了巨大变化（Bintanja et al. 2005，Dutton and Lambeck 2012）。在最近一次冰河期（2200 年前达到最高点），高达 $52\,500 \times 10^3$ km^3 海水被冰封在两极和其他冰川中（Lambeck et al. 2002，Yoloyama et al. 2000）。这一冻结量相当于近 4%的海水量，以现在的海平面计算要下降约 120~130 m（Fairbanks 1989，Siddall et al. 2003）。如第 9 章所述，更新世冰河作用被海洋钙质沉积物记录。在冰河期，海洋 $H_2{}^{18}O$ 相当丰富，比 $H_2{}^{16}O$ 蒸发慢。在该时期沉积的海洋碳酸钙具有较高的 $\delta^{18}O$ 丰度，可作为古水温的指标（图 9.31）。

虽然有诸多解释，大多数气候学家现在认为冰期与地球绕日轨道的小幅变化有关

(Harrington 1987)。轨道的变化导致地球吸收太阳能不同，特别是在极地地区，造成较大的地球水文循环变化。一旦极地冰川开始积累，由于雪对太阳辐射的高强度反射或反照，加速了地球降温。最近冰期的低大气 CO_2 浓度（图 1.2）与高浓度硫酸盐气溶胶（Legrand et al. 1991）和大气尘埃（Lambert et al. 2008）可能是全球变冷的结果而不是原因；然而，大气的这些变化可能加强了地球降温幅度和促进降温趋势（Harvey 1988，Shakun et al. 2012）。

每次地球进入冰期相对比较慢（约需 50 000 年），然而间冰期的升温过程则相对较快（<1000 年，图 1.2）。一些气候变化相当迅速。古气候记录表明格陵兰岛仅仅二三十年年平均温度升高 9℃（Taylor 1999，Severinghaus and Brook 1999）。今天的地球是不寻常的温暖；我们正处在一个间冰期的中期，将于约公元 12 000 年结束。有确切的证据表明地球在前寒武纪曾经历了几次冰冻状态，可能在更近的时期，地球几乎被冰所覆盖，成为一个“雪球”(Hoffman et al. 1998，Kirschvink et al. 2000)。

冰期是对地球水循环最重要的干扰，导致稳态消失。全球变冷使蒸发量降低，减少通过大气的水分循环，减少降水量。一个全球气候模型认为，在最近的冰期，总降水量比现今降水量低 14%（Gates 1976）。全球大部分地区沙漠的面积在扩大，陆地植物净初级生产量和生物量大幅下降（第 5 章）。增强的沙漠土壤风蚀贡献尘埃累积于海洋沉积物、两极冰盖和黄土沉积（Yung et al. 1996，Lambert et al. 2008）。但美国西南部有一例外。在该沙漠的大部分地区，18 000 年前的气候比现在更湿润（Van Devender and Spaulding 1979，Wells 1983，Marion et al. 1985）。

全球河流径流量的变化改变了水溶性和悬浮物质的向海输送。Broecker（1982）认为，在冰期海平面最低时露出水面大陆架沉积物的侵蚀可能提高冰期海水养分含量，产生较高的海洋净初级生产量。Worsley 和 Davied（1979）指出，在海平面相对较低的时期深海沉积速率是地质年代最快的，在该时期裸露陆地面积较大。这些观察结果与现代海洋氮循环的不平衡相一致，在最近冰期海洋可能有大量的氮输入（Mcelroy 1983，图 9.21）。

10.5 水循环与气候变化

我们对正在变化的全球水循环监测能力随着 GRACE（gravity recovery and climate experiment，重力反演与气候试验）卫星系统的使用有了巨大的提高。GRACE 可监测到因质量变化［如土壤水、地下水和浮冰（Syed et al. 2008)］引起的地球引力分布的细小变化。例如，GRACE 监测数据显示在暴雨季亚马孙流域储水水量增加（图 10.6），还可通过减去因降水而引起的土壤湿度变化来计算蒸散量。在美国加利福尼亚州，GRACE 卫星被用于计算地下水损失量（图 10.4）。另外，TOPEX/Poseidon 卫星系统能精确观测海平面和洋流变化（第 9 章）。

10.5.1 海平面上升

普遍认为全球变暖将融化两极冰盖，在下个世纪将引起海平面上升和沿海地区淹没。与 20 世纪 70 年代早期相比，现在的北极河流径流量显著增加（Peterson et al. 2006，

McClelland et al. 2006)。根据多种方法推断，近 100 年来海平面长期平均上升 1~2 mm·yr^{-1}（Church and White 2011，Merrifield et al. 2009，Kemp et al. 2011，图 10.7）。

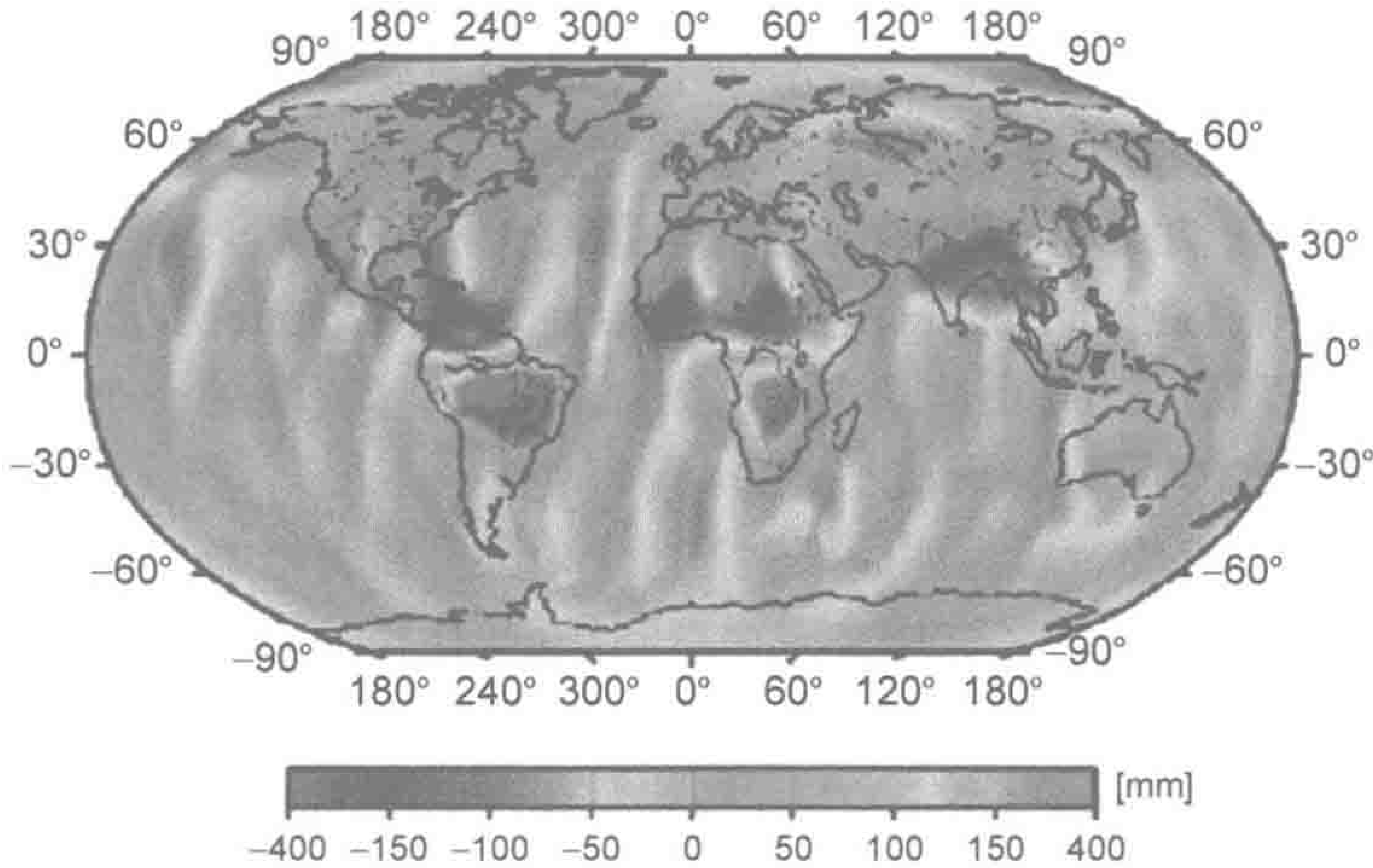


图 10.6　2003 年 4~8 月 GRACE 卫星监测的地球陆地表面水量变化，注意亚马孙流域雨季储水量显著增加。
来源：Schmidt et al.（2006）

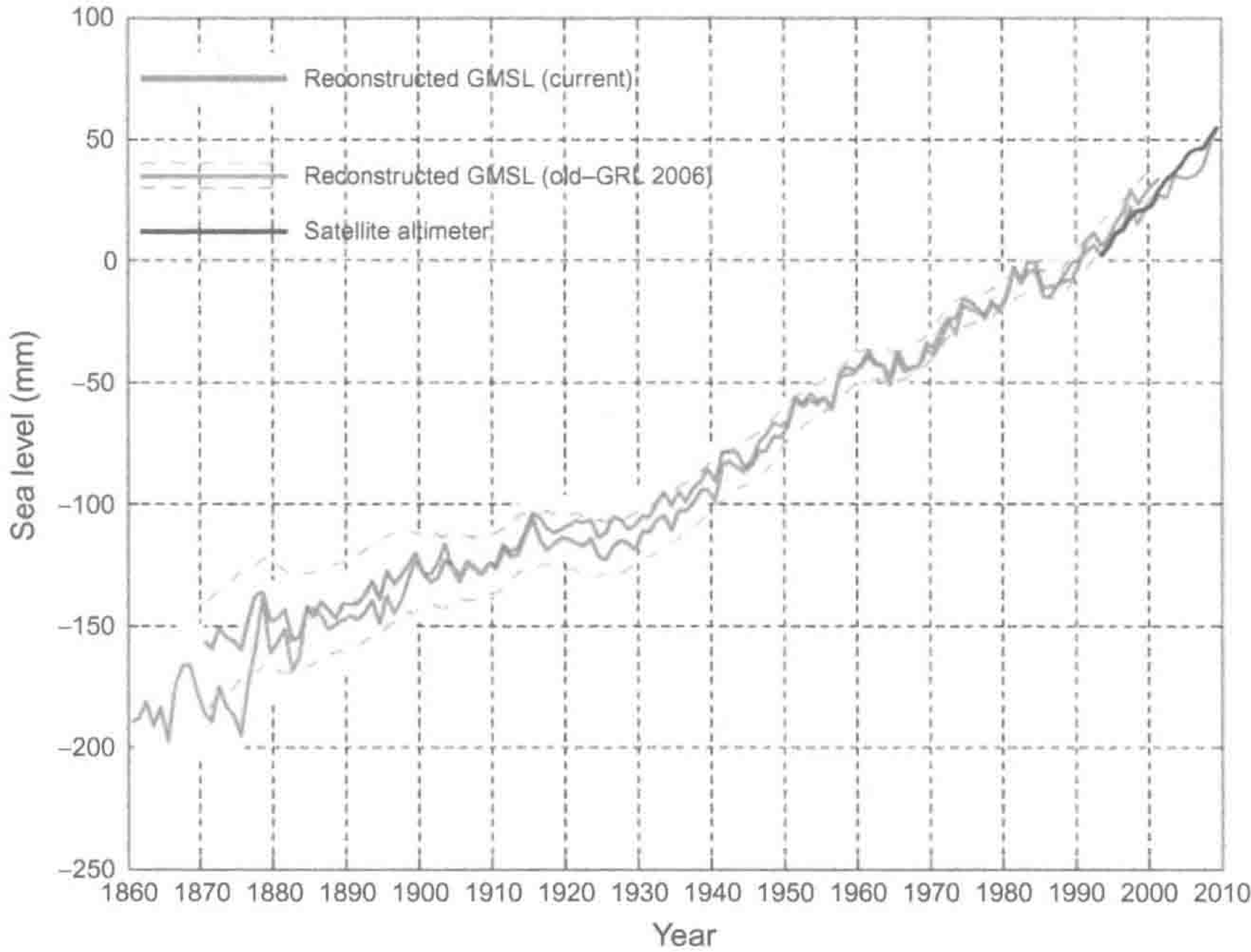


图 10.7　1860~2009 年间全球平均海平变化。
来源：Church and White（2011），Springer 出版社授权使用。
图中文字：Reconstructed GMSL（current）：经 GMSL 重建数据（当前）；Reconstructed GMSL（old-GRL 2006）：重建数据（2006 年数据）；Satellite altimeter：卫星高度计数据；Sea level：海平面水平。

自最近一次大陆冰期以来，融冰作用引起陆地海拔不断均衡调整，使得海平面上升观测变得复杂（Sella et al. 2007）。消除这一因素后，Peltier 和 Tushingham（1989）发现 1920~1970 年间海平面升高了 2.4 mm·yr^{-1}，他们认为这与全球变暖引起陆地冰川融化相

关。根据 TOPEX/Poseidon 卫星的最新观测，1993~2009 年间相对海平面升高 3.3 $mm \cdot yr^{-1}$（Cazenave and Llovel 2010），这与同期潮位计测量结果一致（Merrifield et al. 2009，Church and White 2011）。

近 100 多年来，海洋表面温度也在增加（Levitus et al. 2001，2005，Barnett et al. 2005），因此，海平面升高的部分原因一定来自于海水温度升高后的水热膨胀（Miller and Douglas 2004，Antonov et al. 2005）。海平面上升也可能源于人类活动，包括地下水开采使用后通过河流注入海洋（Sahagian et al. 1994，Konikow 2011，Pokhrel et al. 2012）。剩余的海平面上升可能主要是全球高山冰川融化引起的，是全球变暖的一个指示（Oerlemans 2005，Meier et al. 2007，Jacob et al. 2012）。

在过去的冰川循环中，极地冰盖损失与海平面上升显著相关（Raymo and Mitrovica 2012，Deschamps et al. 2012）。GRACE 卫星观测显示，格陵兰岛冰山在持续降低（van den Broeke et al. 2009），融化的格陵兰岛冰山与北大西洋海水含盐量降低是相对应的（Curry and Mauritzer 2005，Dickson et al. 2002）。格陵兰岛冰山边缘呈大幅度减少，可能实际上在它的北部和内部区域正在累积一些新冰（Krabill et al. 2000，Pritchard et al. 2009）。然而，最近冰川的净损失正在加速，已超过 250 $km^3 \cdot yr^{-1}$（Velicogna and Wahr 2006a，Chen et al. 2006a，Rignot et al. 2011）。

总之，尽管南极冰盖体积呈减少趋势，但其变化要小于格陵兰岛冰山（Velicogna and Wahr 2006a，Chen et al. 2009）。南极半岛冰盖的快速融化可能被其东部少量的积雪所平衡（Rignot and Thomas 2002，Ramillien et al. 2006，Rignot et al. 2008）。虽然 GRACE 卫星观测记录不是很长，但已显示南极西部冰盖正在加速损失，已接近 246 $km^3 \cdot yr^{-1}$（Velicogna 2009，Rignot et al. 2011）。罗斯海（Rose Sea，南极大陆近海）海水不断下降的盐度与冰盖变化相一致（Jacobs et al. 2002）。

已测得的格陵兰岛、南极和陆地冰川损失冰量可导致全球海平面升高约 1.5~1.8 $mm \cdot yr^{-1}$（Meier et al. 2007，Jacob et al. 2012），是观测到的海平面上升速率的一半。海上升温引起的热膨胀可能解释这一差值。到 2100 年，这些流冰的损失可以使整个海平面上升超过 1 m，导致大面积的滨海环境和多数世界主要城市被淹没。整个格陵兰岛流冰总量可使海平面升高 7 m，而南极冰盖则可使海平面升高约 65 m。因此，21 世纪预测的融冰仅占全部冰川的一小部分。

人类对海平面的影响还包括地下水开采（将地下水加入到地球表面水循环）和水库蓄水（延迟水流向海洋）。目前，全球水库蓄水达 8 070 km^3，在亚洲和南美许多地区正在建造或计划建造新的大坝（Lehner et al. 2011）。水库蓄水和灌溉被认为减少全球河水径流量约 2%（930 $km^3 \cdot yr^{-1}$，Biemans et al. 2011，Haddeland et al. 2006），使海平面上升速率减少 0.55 $mm \cdot yr^{-1}$（Chao et al. 2008）。而另一方面，地下水开采可能使海平面上升速率增加 0.3 $mm \cdot yr^{-1}$（Sahagian et al. 1994，Konikow 2011）.

10.5.2 海冰

正如一杯有冰块的水一样，冰的融化不会影响其体积，那些漂浮在海洋中的冰（即海冰）也不会影响海平面。然而，海冰变化趋势是一个有用的地球气候变化指标。大西洋海冰已大量损失，可能将在几十年内出现无冰夏季（Serreze et al. 2007，Comiso et al.

2008，Parkinson and Cavalieri 2008，图 10.8），其他地方海冰厚度也正在减小（Kwok and Rothrock 2009）。相反，卫星观测显示过去几十年间南极洲周边海冰面积变化相对较小（Zwally et al. 2002，Cavalieri and Parkinson 2008）。同时，南极洲附近捕鲸历史记录表明，在高南纬度的捕鲸频率增加，这与海冰在南大洋分布范围相一致（de la Mare 1997，Cotte and Guinet 2007）。北极积雪和海冰自然反射率或反照率的减少在 1979~2008 年间对全球变暖贡献了约 0.1~0.45 $W·m^{-2}$，增强了因大气温室气体累积引起的气候变化（Hudson 2011，Flanner et al. 2011）[①]。

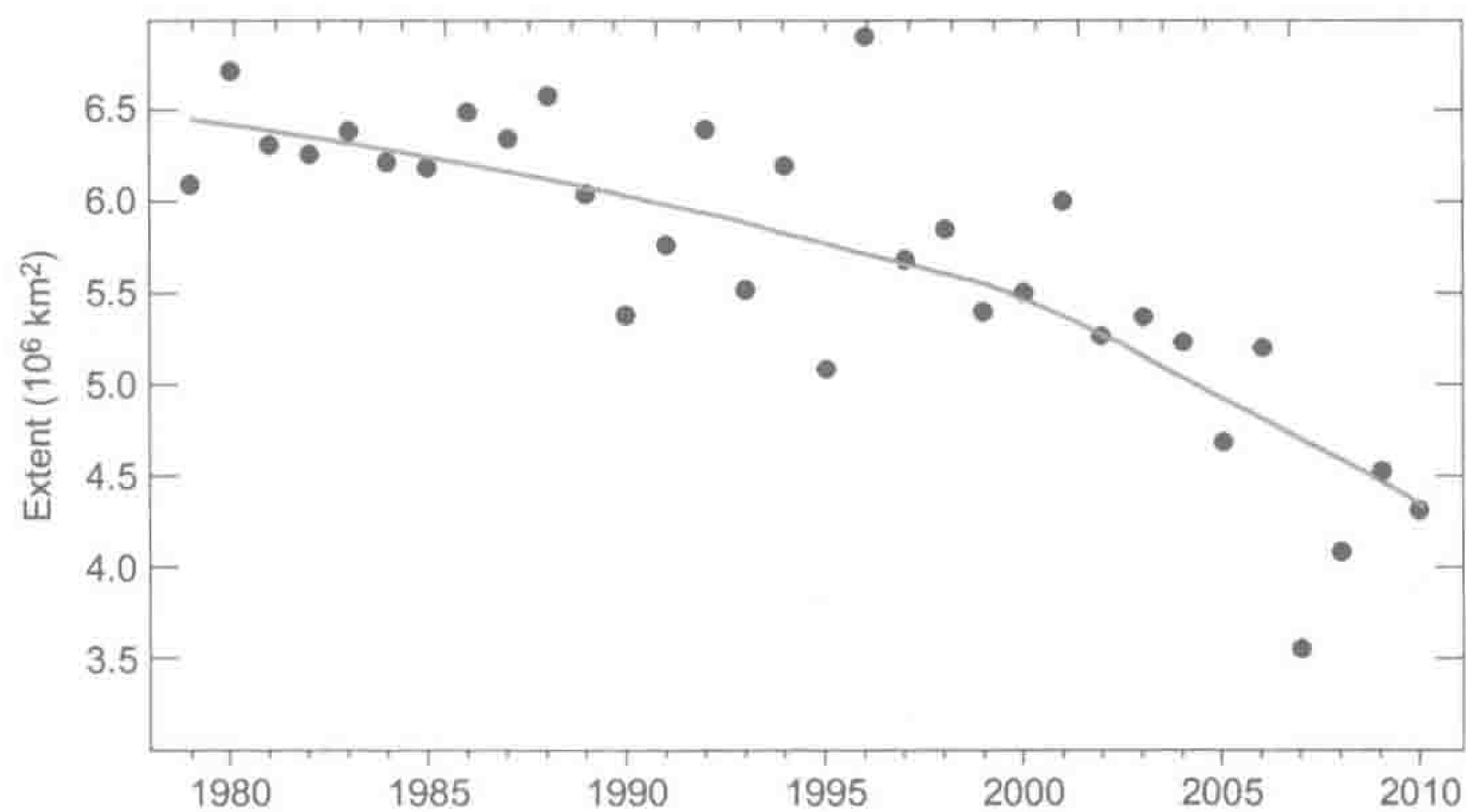


图 10.8　1979~2010 年间北极每年 9 月的海冰面积。
来源：Strove et al.（2012），Springer 授权使用。

10.5.3　陆地水平衡

对未来全球变暖的响应，大多数气候模型都预测会有一个更加湿润的世界，通过蒸发、降水和地表径流的水文循环将增强（Loaiciga et al. 1996，Huntington 2006）。云量增加可能减轻增温幅度，但是地球温度的新稳态将会高于现在的稳态（第 3 章）。并非所有的陆地地区将被均匀影响。大多数预测的温度变化针对高纬度地区，Manabe 和 Wetherald（1986）指出美国中部和亚洲大面积区域将经历土壤含水量降低，呈更加干旱环境。根据水热缓冲能力，海洋可能比陆地升温慢一些。由于大部分降水来自海洋，陆地在全球变暖的短期内将经历严重的干旱（Rind et al. 1990，Dirmeyer and Shulka 1996）。降水和温度的变化将引起大范围的植被和全球净初级生产量的分布变化（Emanuel et al. 1985b，Smith et al. 1992b，Neilson and Marks 1994）。

通过分析 1487 个气象站降水量记录，Bradley 等（1987）发现北半球中纬度大部分地区降水量增加经历了 30~40 年，与预期的气候变暖趋势一致。由于一些降水量大的地区部分补偿了那些降水量少的地区，全球降水量观测值变化不大（Smith et al. 2006）。据 Wentz 等（2007）报道，1987~2006 年间全球降水量增加 2.8%（比较 Dai et al. 1997）。

在许多地区降水模式更加多变，导致洪水和干旱更加频繁，这与未来气候一般循环模型的预测相一致（Min et al. 2011）。在世界大部分地区降水历史记录很少，我们期望随着未来卫星遥感技术的应用，对全球降水的估算能得到大幅度的提高（Petty 1995），

---

① 参照人类活动产生的温室效应 2.3$W·m^{-2}$ 的新近估值（第 3 章）。

尤其期待 2013 年全球降水测量（GPM）卫星的发射[1]。由于水汽可吸收微波能量，大气微波辐射相对传输与水汽含量和降雨有关，地球发射的微波发射遥感卫星能测量大面积的降雨量和土壤湿度（Weng et al. 1994）。

一般认为温暖的陆地表面将增加水分蒸发量，而温暖的大气含滞留更多的水汽。陆地流域水平衡研究表明，过去 50 年蒸散量增加（Walter et al. 2004a），与增加的旱灾爆发率相关（Dai et al. 2004），尤其在美国西南部（Andreadis and Lettenmaier 2006，Seager et al. 2007）。分析长期记录表明近几年蒸发量增加（Szilagyi et al. 2001，Golubev et al. 2001，Brutcaert 2006）。除了厄尔尼诺效应引起干旱期外，过去 25 年的多数年份全球蒸散量增加（Jung et al. 2010）。湿度也在增加，特别在农业灌溉较为广泛的地区（Sorooshian et al. 2011）。

增加的降水量将增加地表径流量（Miller and Russell 1992）。Probst 和 Tardy（1987）发现过去 65 年间世界主要河流径流量增加了 3%（Labat et al. 2004，McCabe and Wolock 2002，Syed et al. 2010）。河流径流量的增加可能是全球气候变化的结果，但也可能与人类破坏植被增加径流量有关（DeWalle et al. 2000，Brown et al. 2005，Rost et al. 2008，Peel et al. 2010）。由于植被在高大气 CO_2 浓度下生长提高了水分利用效率，我们亦可预测河流径流量将进一步增加（Gedney et al. 2006，Betts et al. 2007，第 5 章）。在温暖气候下，冷温带地区冬季积雪将减少，春季地表径流也将提前发生（Barnett et al. 2005，Burns et al. 2007）。

基于各大陆和全球整体的径流历史模式是循环的（Probst and Tardy 1987）。因各大陆的循环不同步，因此，相对于各个大陆的径流循环，全球径流记录的循环趋势衰减。对未来径流的预测表明，世界主要区域的径流不同，有的地方增加，有的地区则大量减少（图 10.9）。水库蓄水可能降低地区径流对人类供水的影响。

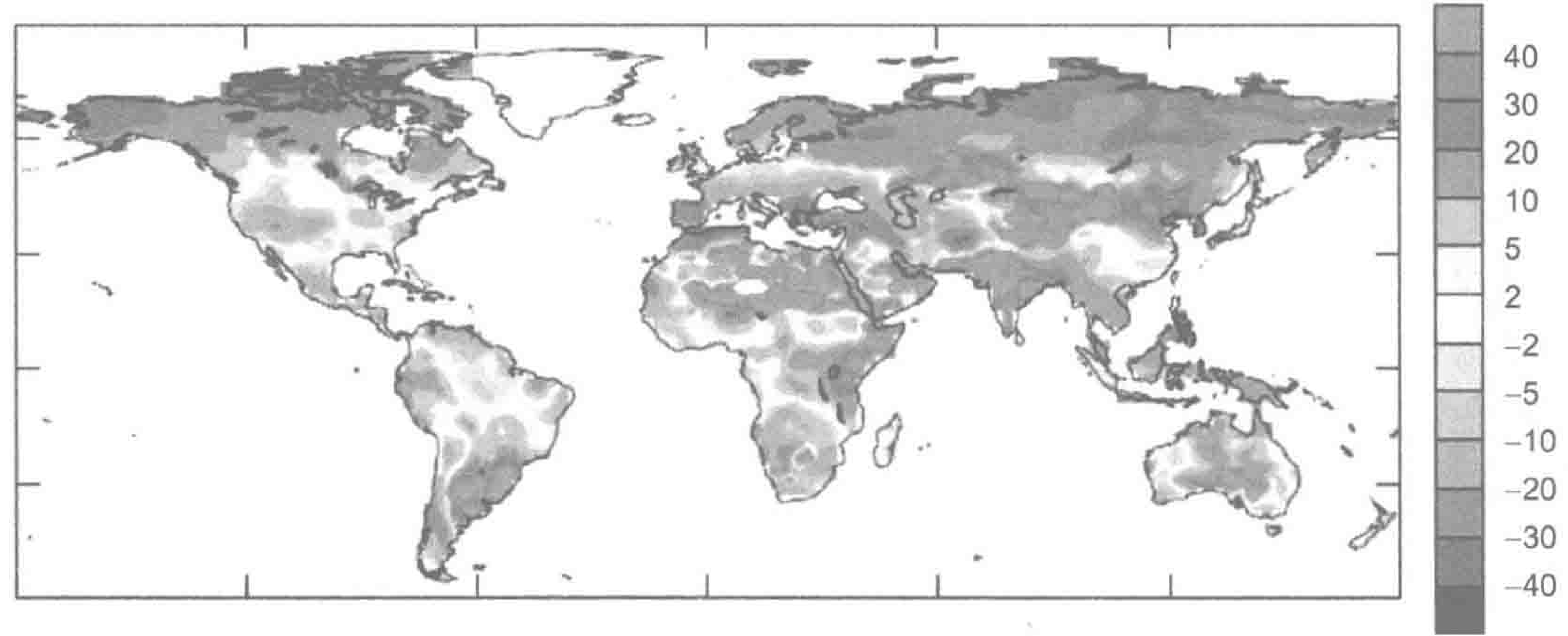


图 10.9　以 1900~1970 年的年平均值为基准预测 2041~2060 年地球陆地表面径流变化百分率。
来源：Milly et al.（2005），美国前沿科学协会（AAAS）授权使用。

总之，近年来降水量、蒸发量和河流径流量的增加与全球变暖下水循环变化的预测相一致，但这些观测结果必须放在地质年代以来气候周期变化的框架下进行评估。

---

① http：//pmm.nasa.gov/GPM/。（译者注：已于 2014 年 2 月 27 日在日本东京航天中心发射成功。）

10.6 小　结

通过蒸发和降水，水文循环把水和热量传遍整个地球系统。吸收降水的水分是控制陆地净初级生产量的主要因素之一。整个地质时代的水文循环变化与全球温度变化相关。所有证据认为，水文循环周转在冰期较慢，但随着全球变暖可能加速。地球表面水的运移影响着岩石风化速率和其他生物地球化学现象。

维持不断增长世界人口的水资源管理将非常关键。数据表明优化水资源管理还有一定的空间。不同国家人民的用水方式非常不同，包括直接和间接使用的人均消耗水量从 700 $m^3 \cdot yr^{-1}$（中国）到 3480 $m^3 \cdot yr^{-1}$（美国）不等（Hoekstra and Chapagain 2007）。在未来数十年，随着气候和人口变化，人均可利用水量将减少，使世界许多地区水资源匮乏加剧（Vörösmarty et al. 2000，图 10.10）。

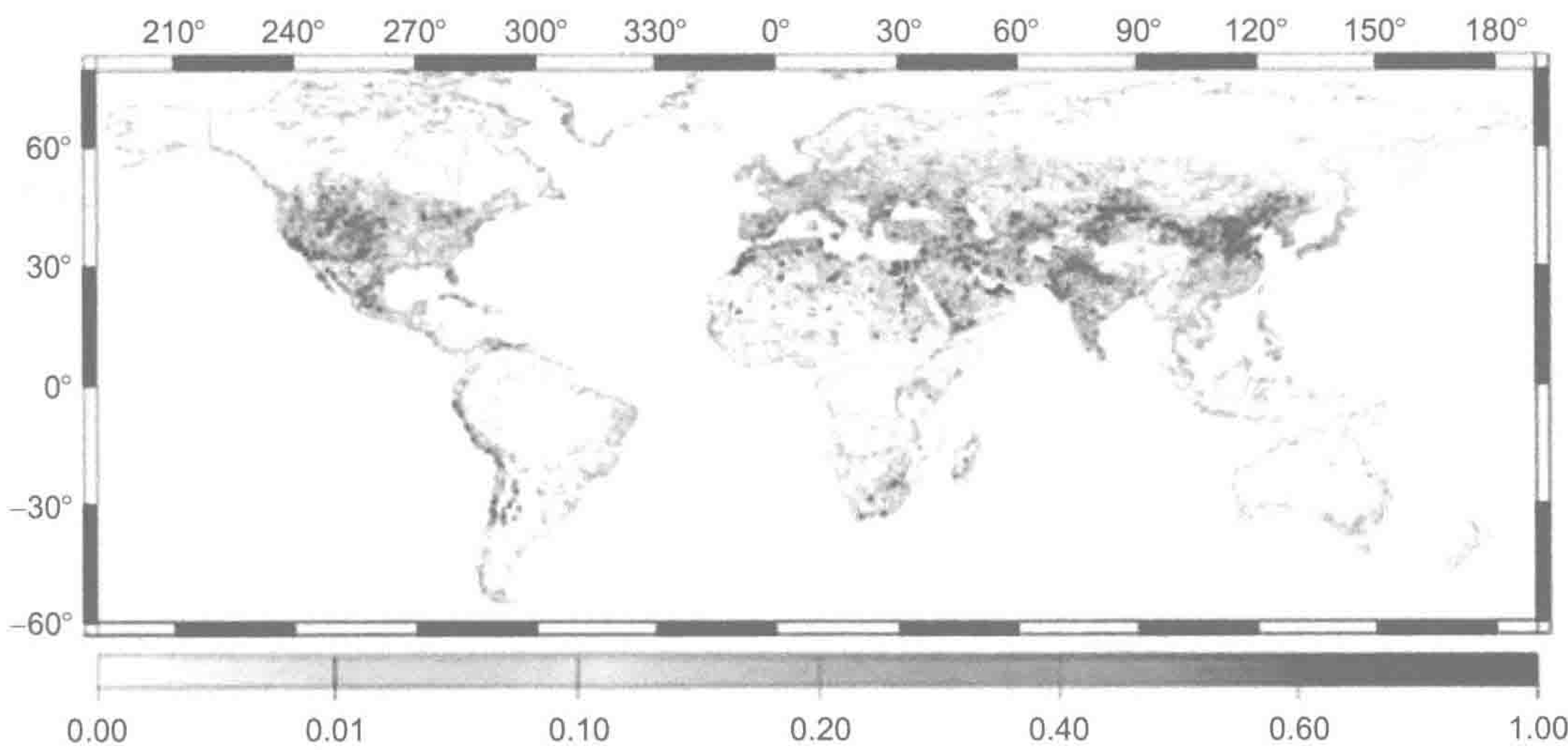


图 10.10　地球陆地表面的水资源匮乏指数。水资源匮乏定义为地表可抽提水量除以循环利用水量，已用地区性淡化水供应量校正。

来源：Oki and Kanae（2006）

推荐阅读

Baumgartner, A., and E. Reichel. 1975. *The World Water Balance*. R. Olenburg.
Browning, K.A., and R.J. Gurney (Eds.). 1999. *Global Energy and Water Cycles*. Cambridge University Press.
National Academy of Sciences. 2012. *Challenges and Opportunities in the Hydrologic Sciences*. National Academy Press.
Oliver, H.R., and S.A. Oliver. 1995. *The Role of Water and the Hydrologic Cycle in Global Change*. Springer-Verlag.
Sumner, G. 1988. *Precipitation: Process and Analysis*. Wiley.
Van der Leeden, F., F.L. Troise, and D.K. Todd. 1990. *The Water Encyclopedia*. Lewis Publishers.
Ward, R.C. 1967. *The Principles of Hydrology*. McGraw-Hill.

习题

10.1 如果过去 65 年间所增加的 3%河流径流量（Probst and Lardy 1987）全部来自于陆地植物在大气高 CO_2 条件下生长引起的水分利用效率提高，那么全球植物的水分利用效率改变了多少？

10.2 如果下个世纪海洋表层水（0~100m）水温增加 3℃，那么海水热膨胀对海平面上升的贡献率是多少？［回答该问题需要查阅海水热膨胀与温度相关性的公式，可以试试“物理化学手册（*Handbook of Chemistry and Physics*）”］。

10.3 如果水分没有被光合作用等过程分解为分子氧，那么地球上水总储量有多大？

10.4 计算墨西哥湾水流（约 31Sv）向北流动过程中释放多少热量（卡路里）进入大气，即起始于温度为 30℃的热带大西洋，沉入 3℃左右的北大西洋深水层（North Atlantic Deep Water）。与现在每年化石燃料燃烧释放的热能相比，哪个更高？

CHAPTER 11

第 11 章　全球碳循环

提　纲

11.1　引　　言

碳循环是生物地球化学的核心内容。生命主要由碳元素构成，评估全球有机碳的生产量和矿化量可作为生物圈过去和现在健康状况的一个综合指标。光合作用生物将捕捉的太阳能储存于有机物，以此驱动生物圈过程，并向大气释放 O_2。因此，地球碳循环和氧循环紧密相连，大气中的 O_2 影响多数生境的氧化还原电位，从而影响有机代谢。通过氧化反应和还原反应，生物利用地球上的有机碳和氧转化为生命所必需的其他元素（如 N、P、S）。当了解了碳循环，我们在初次认知元素在其他全球循环中的迁移时可以更精确，认知有机物所含化学元素的化学计量法。最后，已有证据表明人类通过燃烧化石燃料和其他活动改变碳全球循环，导致大气 CO_2 浓度上升到地球现有物种自进化以来从未有过的水平（Pearson and Palmer 2000）。

在本章中，我们用一个简单的模型来描述地球碳循环和评估人类对碳循环的影响。接着，我们从碳循环历史波动幅度的视角来认知现代的人类影响。我们会简单地探讨大气甲烷（CH_4）和一氧化碳（CO）的收支。由于 CO_2 和 CH_4 浓度升高引起的温室效应（图 3.2）与全球变暖相关，因此，全球碳循环直接与全球气候变化的认知和抵抗全球变暖的国际努力相关。最后，我们将探讨地球碳和氧循环的关系，在全球尺度上进行其收支估值的“交叉检验”。

11.2 现代碳循环

地球约有 32×10^{23} g C（Marty 2012），地幔上层约有 7×10^{22} g C（Zhang and Zindler 1993）。地壳中的碳主要分布在沉积岩中，以有机化合物（约 1.56×10^{22} g C，Des Marais et al. 1992）和碳酸盐（5.4×10^{22} ~6.5×10^{22} g C，Li 1972，Lecuyer et al. 2000，表 2.3）存在。传统化石燃料约含 4×10^{18} g C（Sundquist and Visser 2005）。微生物生物量是沉积有机碳的很小部分，可能达到 100×10^{15} g C（Lipp et al. 2008），Whitman 等（1998）则估值为 546×10^{15} g C。

地球表面活性碳库总量约为 40×10^{18} g C（图 11.1）。海洋水溶性无机碳是最大的近地表碳库，根据亨利定律（Henry's law），它具有缓冲大气碳库变化的巨大容量[式(2.7)]。达到平衡时，海洋碳库大概是 50 倍的大气含碳量（Raven and Falkowski 1999）。陆地最大碳库是土壤（表 5.4）。虽然大气 CO_2 浓度在 ppm 级水平，其含碳量大于地球所有植被的总碳量（600×10^{15} g C，表 5.3）。

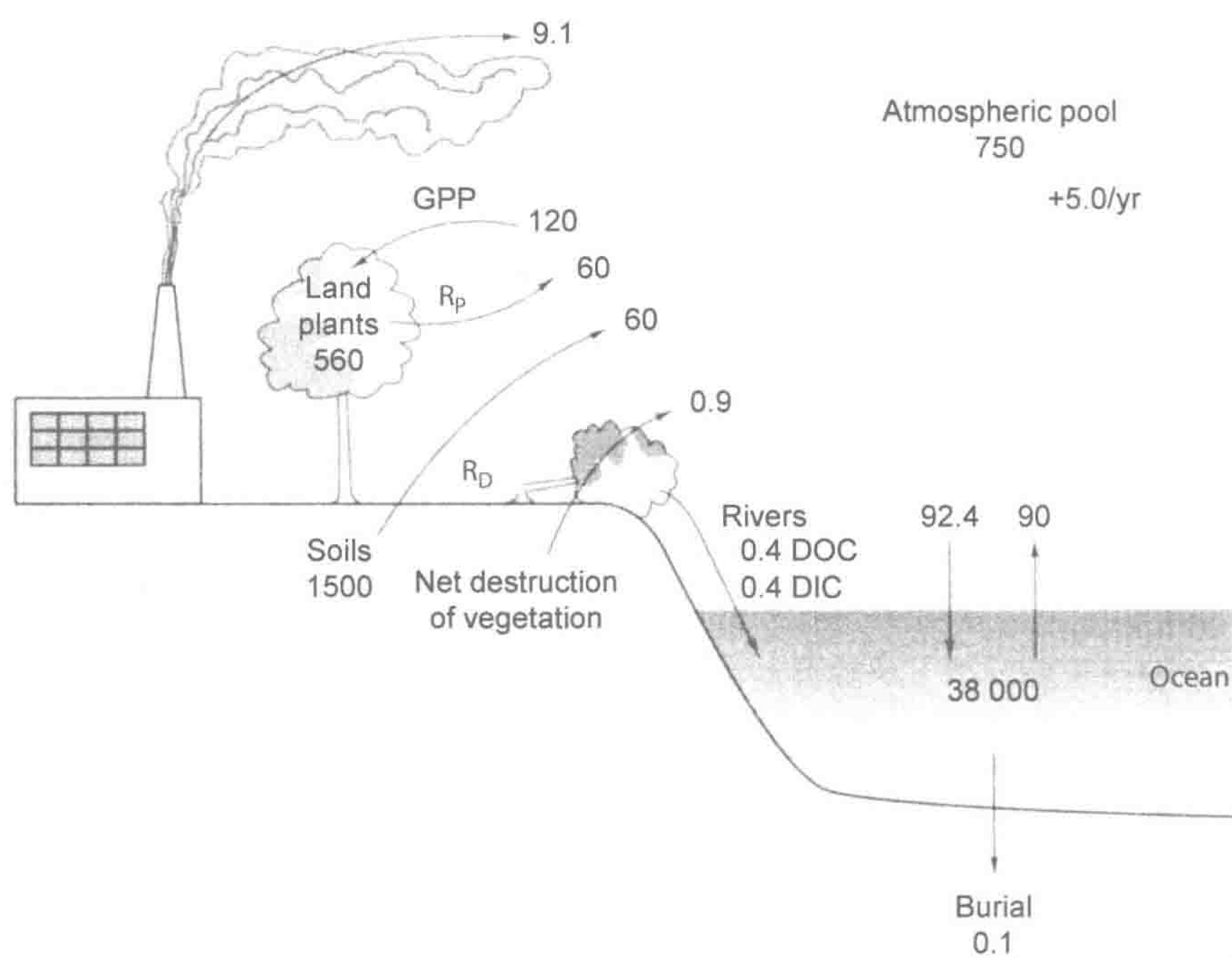


图 11.1 全球碳循环示意图。所有碳库单位为 10^{15} g C，年通量单位为 10^{15} g C·yr^{-1}，为 2010 年估值，数据引自本书。

图中文字：GPP：总初级产量；Land plants：陆地植物；Soils：土壤；Net destruction of vegetation：植被净损失；Rivers：河流；Burial：埋藏；Ocean：海洋；Atmospheric pool：大气库。

全球碳循环的最大通量是大气 CO_2 与陆地植被和海洋间的交换（图 11.1）。全球陆地净初级生产量约为 60×10^{15} g C·yr^{-1}（第 5 章），约为近期根据 MODIS 卫星估算的总初级生产量的一半（Beer et al. 2010，Ryu et al. 2011，Jung et al. 2011）。如果只考虑陆地植被，大气每个 CO_2 分子在 12.5 年内会被植物捕获进入净初级生产量。与海洋的年 CO_2

交换量不可思议得大，因此，大气 CO_2 的平均滞留时间约为 5 年[①]。由于这一平均滞留时间和大气混合时间相似，大气 CO_2 浓度存在很小的地区性和季节性变异，两者共同作用使得现在的全球 CO_2 平均浓度约为 400 ppm（图 3.6）。

大气 CO_2 浓度的波动是南北半球植物光合作用吸收 CO_2 的季节性变化和化石燃料燃烧与大气-海洋 CO_2 交换的季节性差异引起的。光合作用引起的大气 CO_2 浓度波动可被大气 O_2 浓度的微小波动佐证；大气 O_2 浓度波动微小是其库非常大且平均滞留时间长所致（图 1.1）。地球上大约有 2/3 陆地植被生长在具有生长季的区域，其余生长在湿润的热带，全年生长（Box 1988）。光合作用对大气 CO_2 浓度变化的季节性效应在北半球更为明显（图 3.6，Hammerling et al. 2012），绝大多数陆地分布于北半球。在北纬高纬度地区，植被贡献了约 50%的大气 CO_2 浓度季节性波动（D'Arrigo et al. 1987）。南半球大气 CO_2 浓度的季节性波动小于北半球，但季节相反，为大气-海洋水面交换作用主导（Keeling et al. 1984）。位于北纬 19°的美国夏威夷 Mauna Loa 的 CO_2 波动约为 6 $ppm{\cdot}yr^{-1}$（图 1.1），相当于向大气排放或交换 13×10^{15} $g\ C{\cdot}yr^{-1}$。这一数值小于陆地植物年净初级生产量（表 5.3），这是由于全球陆地光合作用与呼吸作用不同步，以及大气-海洋 CO_2 交换对大气 CO_2 浓度波动的缓冲作用所导致的。

目前化石燃料燃烧释放的 CO_2 量高于 9×10^{15} $g\ C{\cdot}yr^{-1}$，这是全球碳循环中最确切的数值之一[②]。如果这些 CO_2 全部滞留在大气中，大气 CO_2 浓度的年增量要大于 1.0% yr^{-1}。事实上，大气 CO_2 浓度年增量仅约为 0.4%yr^{-1}（2ppm），这是因为只有 56%的化石燃料燃烧释放的 CO_2 滞留在大气中（Sabine et al. 2004）。这就是所谓的“大气分馏”（airborne fraction），近年来这一数值略有上升（Canadell et al. 2007，Le Quere et al. 2009）。剩余的 CO_2 去哪里了呢？

海洋学家相信每年约有 32%（约 2×10^{15} $g\ C{\cdot}yr^{-1}$）的化石燃料燃烧释放 CO_2 进入海洋（Sabine et al. 2004，Khatiwala et al. 2009）。这一估值来自于对人类活动引起的海水氯氟烃、^3H、^{14}C、$\delta^{13}C$ 和总无机碳的同步增量测定（McNeil et al. 2003，Sweeney et al. 2007，Quay et al. 2003，Takahashi et al. 1997）。图 11.1 中海洋年 CO_2 吸收量（92×10^{15} $g\ C\ yr^{-1}$）略大于海洋释放回大气的 CO_2 量（90×10^{15} $g\ C{\cdot}yr^{-1}$）。根据亨利定律，多余 CO_2 溶解于海水中，引起海洋酸化和海洋碳酸盐的溶解［式（9.3）~式（9.5）］。海洋吸收 CO_2 量呈现显著的年际变异，高达约 20%的年净通量估值（Gruber et al. 2002，Watson et al. 2009）。CO_2 吸收大多发生在北大西洋和南部大洋区域下沉流区域（图 11.2）及全球大陆架地区（Thomas et al. 2004a）。由于海水养分水平低，海洋 NPP 的变化被认为对当今海洋吸收的人类源 CO_2 量影响不大，这决定于表层海水的 CO_2 溶解度（Shaffer 1993）。

大气-海洋 CO_2 交换仅发生在表层海水（第 9 章），因此，表层海水 CO_2 平均滞留时间约为 10 年，即表层海水碳库（921×10^{15} g C）除以输入通量（92×10^{15} $g\ C{\cdot}yr^{-1}$）。相似的表层海水混合时间可由海水 ^{14}C 分布计算得到（第 9 章）。整个海洋的碳周转很慢，约为 350 年，与深层海水年龄一致。因此，海洋 CO_2 吸收量受制于表层和深层海水间的

① 该数值是基于传统定义的稳定态碳库平均滞留时间（即总量/输入量比），参见第 3 章脚注 1。最近 IPCC（Intergovernmental Panel on Climate Change）指出大气 CO_2 的平均滞留时间为 50~200 年（Houghton et al. 1995，Table 3，p.25）。这一时间是假设人类停止使用化石燃料，现代人类对大气的干扰提高的 CO_2 被地球表面其他碳库（如海洋）吸收所需要的时间。因此，地球碳循环将需要几个世纪才能回到稳定状态。

② www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/10/presentation.htm

混合作用，而不是表层海水的 CO_2 溶解量（第 9 章）。假设海水得以完全混合，海洋的 CO_2 年吸收量可达 6×10^{15} g C·yr^{-1}（Keeling 1983），相当于目前化石燃料燃烧释放的 CO_2 量，即海洋可吸收目前全部的大气 CO_2 增量。如果化石燃料 CO_2 排放量得以削减，大气累积的几乎所有的 CO_2 最终都会溶解于海洋，全球碳循环将在几百年间重趋稳定状态（Laurmann 1979）。

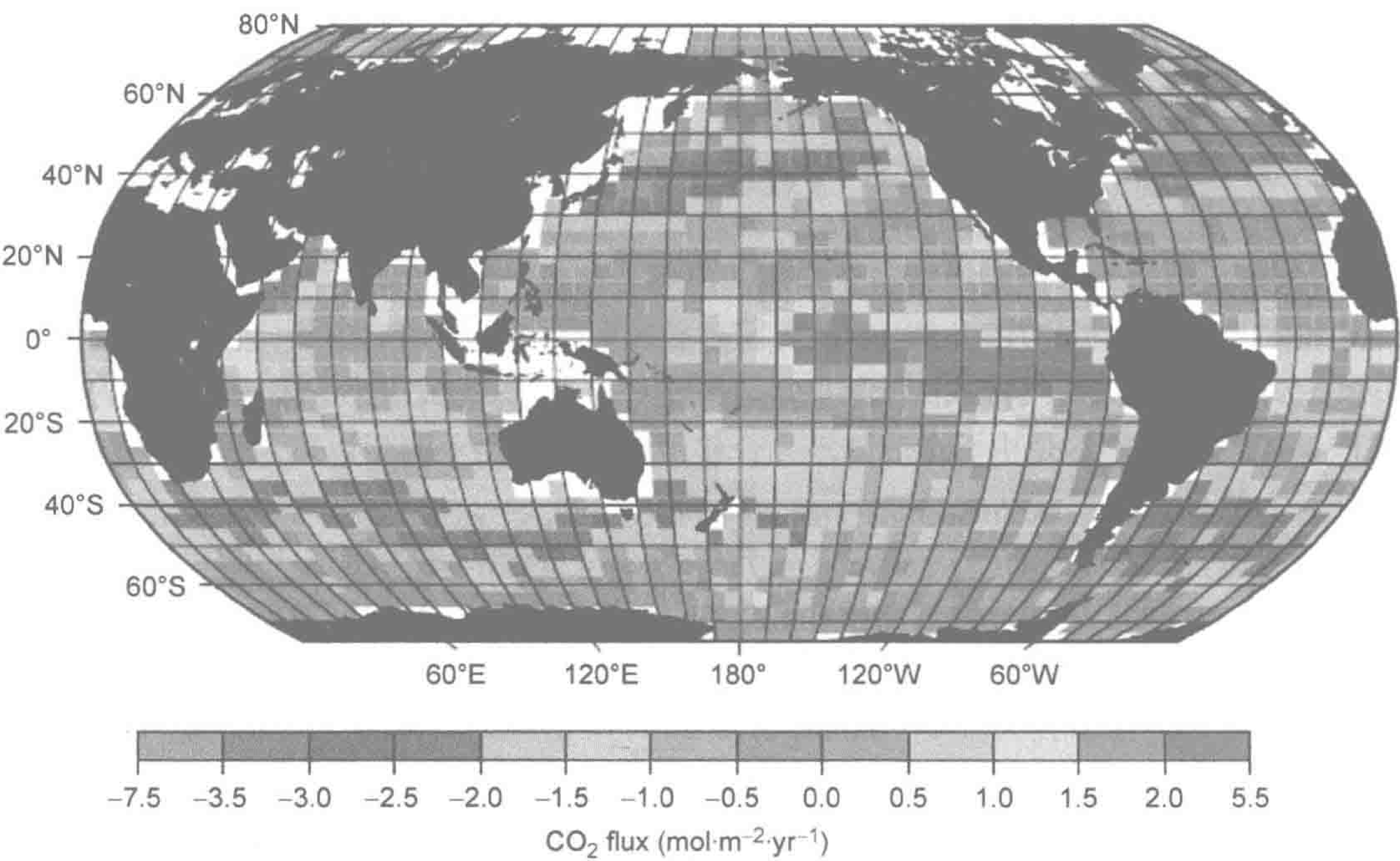


图 11.2　1995 年大气-海洋表面的 CO_2 通量估值。
来源：Denman et al.（2007），剑桥大学出版社授权使用。

大气 CO_2 增加量和海洋 CO_2 吸收量约占化石燃料年 CO_2 排放量的 90%（Sabine et al. 2004）。考虑这些全球估值的误差，我们对全球碳循环已有相对清晰的全景。然而，众多陆地生态系统生态学家认为农业开垦导致的森林砍伐（尤其是热带地区）使得陆地植被和土壤释放相当量的 CO_2（第 5 章）。如果他们的估算是正确的，那么大气碳收支是不平衡的，有相当量的大气 CO_2 "丢失"了（表 11.1）。

表 11.1　地球大气人为源 CO_2 的全球收支（单位：10^{15} g C·yr^{-1}）

	化石燃料		生物量破坏[a]		大气增量		海洋吸收		陆地吸收	参考文献
1990 年代	6.4	+	1.6	=	3.2	+	2.2	+	2.6	IPCC 2007
2000–2007			1.1						2.3	Pan et al. 2011
2010[b]	9.1	+	0.9	=	5.0	+	2.4	+	2.6	

a. 热带生物量损失。
b. 来源：www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm

全球植被净 CO_2 排放量的估算非常困难（第 5 章）。在任何时期都有一部分自然植被被清除，同时一些耕地在不同区域被撂荒使自然植被再生。例如，尽管亚马孙流域森

林砍伐不断扩展，但该区域碳通量大致平衡（Houghton et al. 2000，Hansen et al. 2010）。由于年际间变化显著，使得亚马孙流域热带雨林碳通量估算非常复杂，在干旱时该区域为净 CO_2 源（Tian et al. 1998，Phillips et al. 2009，Potter et al. 2011）。

大气 CO_2 的 ^{13}C 和 ^{14}C 比值的历史变化给出了清晰的证据，即 20 世纪生物圈为 CO_2 净排放（Wilson 1978）[①]。大气 ^{13}C 和 ^{14}C 丰度均可被化石燃料燃烧排放的 CO_2 贫化，但生物质燃烧仅贫化 ^{13}C 丰度。直到 1960 年前后，土地开垦的 CO_2 排放量超过化石燃料燃烧 CO_2 排放量（Houghton et al. 1983）。20 世纪 90 年代，热带森林砍伐 CO_2 排放量为 0.9×10^{15}~1.5×10^{15} g C（DeFries et al. 2002，Pan et al. 2011），但新近估算的热带森林砍伐碳总排放量要小得多，约 0.81×10^{15} g C·yr^{-1}（Harris et al. 2012）。热带森林砍伐排放的部分碳被温带和北部地区再生林地捕获得以平衡，估计为 0.65×10^{15}~1.17×10^{15} g C·yr^{-1}（Goodale et al. 2002，Myneni et al. 2001，Pan et al. 2011）。美国林地（大多在新英格兰地区）现呈累积趋势，达到 0.1×10^{15}~0.2×10^{15} g C·yr^{-1}（Birdsey et al. 1993，Turner et al. 1995，Woodbury et al. 2007，Thompson et al. 2011，Zhang et al. 2012a）。相似的再生林地碳累积在欧洲（0.165×10^{15} g C·yr^{-1}，Peters et al. 2010）、中国（$<0.26 \times 10^{15}$ g C·yr^{-1}，Piao et al. 2009）和俄罗斯（$<0.13 \times 10^{15}$ g C·yr^{-1}，Beer et al. 2006）得到估算。原始热带森林也从大气净固定碳（Lewis et al. 2009，Davidson et al. 2012），因此，全球植被年净碳汇约为 1.1×10^{15} g C·yr^{-1}（Pan et al. 2011）。Niwa 等（2012）根据民航班机测定的大气 CO_2 变异单独估算陆地植被总碳扣留量为 2.22×10^{15} g C·yr^{-1}（比较表 11.1）。卫星遥感技术可提高植被和土壤的全球碳含量变化，该技术能识别选择性采伐排放的碳通量，不仅仅只估算林地净伐（Asner et al. 2010）。任何陆地净排放碳均使大气 CO_2 收支平衡变得复杂（表 11.1）。

如果我们可以找到证据表明大气 CO_2 浓度升高能刺激全球植物生长，并增加陆地植被和土壤碳库，那么我们需要重新估算大气 CO_2 收支（第 5 章）。虽然森林破坏不断扩张，植被未受干扰地区的 CO_2 吸收增量可作为大气 CO_2 的汇，增加陆地碳库。由人类活动刺激的陆地光合作用在全球碳循环模型中被非正式地称为“β”因子。β 被定义为当大气 CO_2 浓度倍增时 NPP 增量。树苗控制试验表明，CO_2 倍增效应的 β 值为 32%~41%（Poorter 1993，Curtis and Wang 1998，Wang et al. 2012）。开放式 CO_2 增肥试验（free-air CO_2 enrichment，FACE）表明在当前大气 CO_2 浓度 1.5 倍下，林地净初级生产量（NPP）平均增加 18%（Norby et al. 2005）。多数碳净固定储存在木质化生物量中（McCarthy et al. 2010），土壤碳含量变化较不明显（van Groenigen et al. 2006，Lichter et al. 2008）。许多树通过分配光合作用产物到根系以避免高 CO_2 浓度下快速生长导致的养分缺乏（Drake et al. 2011）。但美国田纳西州橡树岭（Oak Ridge，Tennessee）的 FACE 试验表明，土壤氮限制了植物生长的长期响应（Norby et al. 2010，Gaten et al. 2011）。

大气 CO_2 浓度的历史记录提供了一些间接估算全球 NPP 变化的方法和 β 值为正值的潜在证据。例如，北半球大气 CO_2 浓度记录表明，每个夏季大气 CO_2 浓度的下降主要是光合作用导致的，而在秋季大气 CO_2 浓度向上波动来自于分解作用。去除化石燃料和厄尔尼诺（El Nino）贡献，CO_2 波动幅度的增加来自于非热带的陆地生物圈，其生长和

① 大气 $^{14}CO_2$ 变化始于 1960 年核武器试验排放的大量放射性碳。

分解作用每年发生。对美国夏威夷 Mauna Loa 地区的大气 CO_2 浓度历史记录（图 11.3）分析发现这一趋势非常明显，1958~1990 年间大气 CO_2 浓度波动幅度以年均 0.54%增加（Bacastow et al. 1985，Keeling 1993）。自 1960 年后北半球高纬度地区大气 CO_2 浓度波动幅度达到年均 0.66%，可能是同时期该区域气候暖化的结果（Keeling et al. 1996，Randerson et al. 1997）。虽然大气 CO_2 浓度的年度波动增加表明生物圈过程被促进，但我们并不能认为更多的碳被储存在陆地系统中。增强的分解作用可能简单地抵消了增强的光合作用（Houghton 1987，Keeling et al. 1996，Piao et al. 2008）。

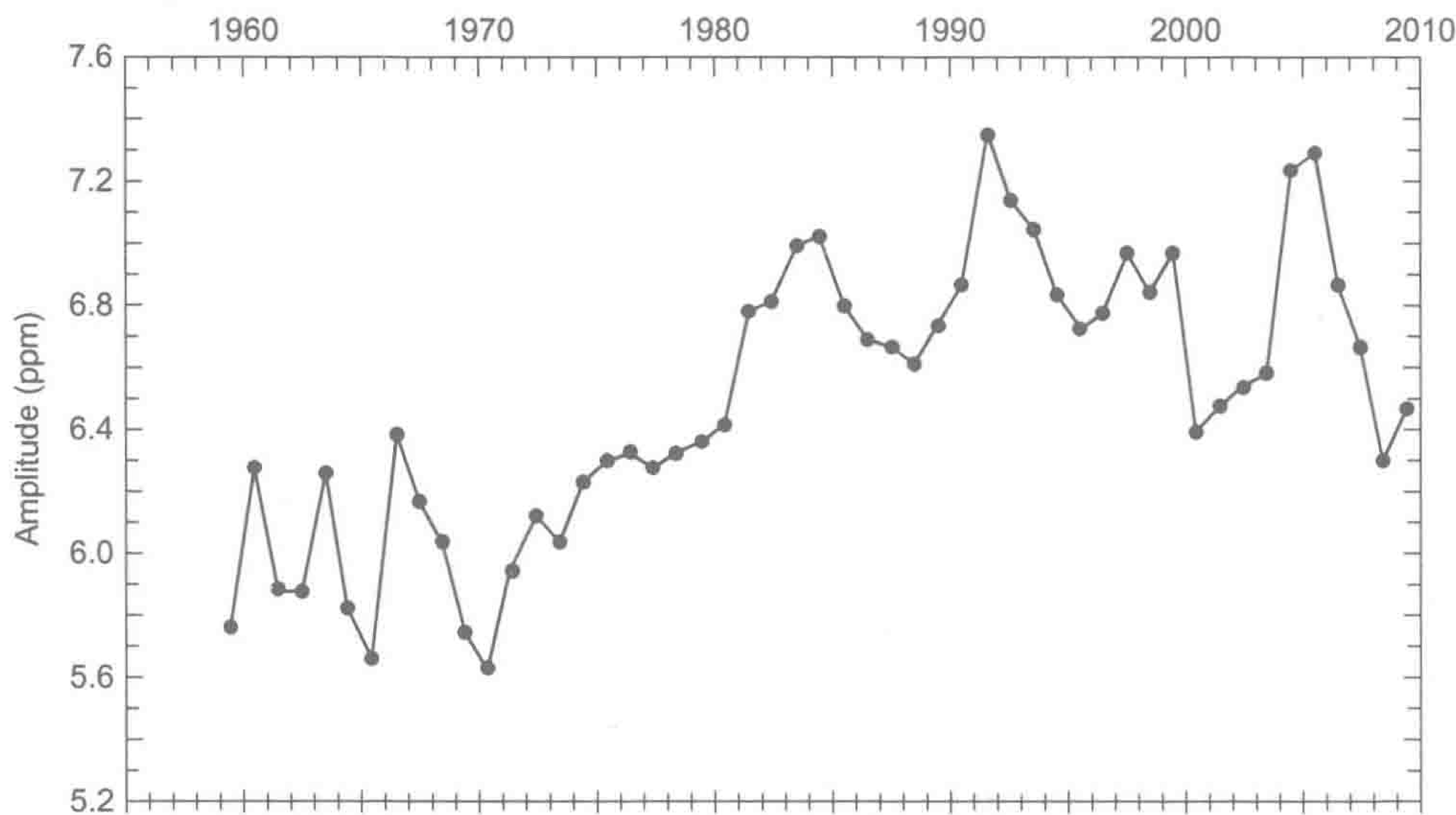


图 11.3　美国夏威夷 Mauna Loa 地区大气 CO_2 浓度季节波动幅度不断增加。
来源：Steve Piper，personal communication（2012）
图中文字：Amplitude：波动幅度。

北半球和南半球的大气 CO_2 浓度略有不同（约 4 ppm），这是由于北半球使用更多化石燃料（Keeling 1993）。观测到的大气 CO_2 浓度纬度梯度可与根据广义大气循环模型（第 3 章）计算得到的大气混合后 CO_2 浓度相比较。事实上，很多大气循环模型认为北半球大气 CO_2 浓度（特别是温带纬度区）应该比实际测定的大气 CO_2 浓度高，这是由于该区域存在可能来自陆地植物的显著 CO_2 吸收（Tans et al. 1990，Denning et al. 1995，Fan et al. 1998b）。与海洋吸收相比，陆地植物碳吸收的相对重要性也被大气 CO_2 同位素比（即 $\delta^{13}C$）纬度梯度所证实，这是因为大气 CO_2 同位素只能被光合作用分馏，而海水溶解不能（Ciais et al. 1995）。这些“逆向”（inverse）模型表明了全球植被呈 CO_2 净吸收，主要在构成全球大部分生物量的林地中。

尽管理论推导和间接证据都认为陆地植物生长应该随大气 CO_2 浓度升高而增加，并且是一个重要的大气 CO_2 汇，但是相关的直接证据（如树年轮厚度变化）则不明确（第 5 章）。我们关于陆地生物圈如何综合响应未来 CO_2 浓度上升的知识仅限于一些提高 CO_2 浓度和温度的研究。

尽管植物的 CO_2 吸收量可能随生长季节的延长而增加，然而不断升温的土壤将导致更多的碳损失。Oechel 等（1994）发现在高浓度 CO_2 环境下生长三年，美国阿拉斯加湿

润苔原生态系统出现了生理性适应，且没有碳储量净增加。但是，当 CO_2 浓度和温度同时升高时，该生态系统的碳储量增加。这可能是土壤温度升高加速了矿化作用，改善了植物生长所需养分的供给（Van Cleve et al. 1990）。由于土壤有机质碳氮比（12~15）小于植物组织碳氮比（约为 160，表 6.5），土壤氮矿化作用的小幅增强可引起 NPP 和植物固碳量大幅增加（Rastetter et al. 1992，McGuire et al. 1992）。在美国马萨诸塞州哈佛林地土壤增温实验中，Melillo 等（2011）发现土壤有机质矿化作用释放的氮刺激了树的固碳作用，所以，整个生态系统的净碳储量变化相对较小。

世界许多地区接受了过量的来自人为源 NO_x 和 NH_3 排放的大气氮沉降（第 3 章和第 12 章）。一些地区的极端氮沉降导致林地出现退化症状（第 6 章），而其他地区氮沉降则如施肥一样，促进植物生长（Townsend et al. 1996）。假设全球人工合成的氮（约 100×10^{12} g·yr^{-1}，第 12 章）都为木本植物所吸收的话，按照碳氮比约 160 推算（表 6.5），将有 16×10^{15} g C·yr^{-1} 为陆地生态系统所储存。由于氮沉降不全都发生在林地，并且一些氮被地表径流和反硝化作用从陆地生态系统中损失，因此，如此大的碳储存是不可能的（Schlesinger 2009）。在一些地区过量大气氮沉降去向并不清楚，一些累积在土壤有机质中提高碳储量（Hyvonen et al. 2008，Nave et al. 2009，Liu and Greaver 2010，Mack et al. 2004）。欧洲林地的单位氮沉降碳储量约为 40±20（Hogberg 2012）。Thomas 等（2010）用较高的单位氮沉降碳储量值估算，不经意的氮沉降可能使全球林地碳累积量增加 0.31×10^{15} g C·yr^{-1}。

从更长时期来看，全球气候变化引起的植被分布变化也会影响大气 CO_2 浓度（第 5 章）。耦合气候变化模型，大多数全球碳循环模型模拟结果表明，当植被适应未来更温暖和更湿润的环境时，植被和土壤含碳量增加（Smith et al. 1992b）。如果植被适应气候变化需超过 100 年的话，这些模型认为陆地生物圈的净碳吸收量达到 1.8×10^{15} g C·yr^{-1}，大部分在植被中。但其他模型则认为，在气候变化的过程中植被和土壤含碳量可能出现相反趋势。Smith 和 Shugart（1993）估计植被碳大量损失会发生在下个世纪全球变暖过程中的短暂干旱时期。

总之，生态系统的整体响应受人类活动改变的诸多因素影响，如 CO_2、养分有效性、温度和降水的全球分布。尽管化石燃料燃烧升高的大气 CO_2 浓度促进陆地植被增长这一假设看起来不大可能（Idso and Kimball 1993），但陆地生物圈对大气 CO_2 浓度升高的响应会剧烈影响未来大气组成。

对于全球碳循环，认知碳的年际流动比不同碳库量更为重要。沙漠土壤的碳酸盐含碳量（930×10^{15} g C）超过陆地植被，但沙漠土壤和大气的碳交换量非常小（0.023×10^{15} g C·yr^{-1}），由此计算得到沙漠土壤碳库的周转时间长达 85 000 年（Schlesinger 1985）。在全球碳循环中，某一通量近期没有发生改变，则无论库有多大都不可能影响大气 CO_2 浓度（Houghton et al. 1983）。例如，林火 CO_2 排放一般不会改变大气 CO_2 浓度，除非林火的爆发频率或过火面积在近期发生大幅度变化（Adams et al. 1977，Auclair and Carter 1993，Kasischke et al.1995）。河流输入和翼足类动物落海引起的碳通量不能作为人类活动排放 CO_2 的海洋净汇，只有当人类活动引起这些途径通量增加时才是。同样，泥炭土壤含碳量不是化石燃料排放 CO_2 的汇，除非在工业革命时期该区域碳储量显著增加。这些泥炭土壤累积碳经历了整个全新世时期，当时大气 CO_2 浓度相对稳定（Harden et al.

1992）[①]。另一方面，过去一个世纪的垃圾填埋量（0.12×10^{15} g C·yr^{-1}，Barlaz 1998）和木材产量（美国每年 0.03×10^{15} g C·yr^{-1}，Pacala et al. 2001）则是化石燃料燃烧排放 CO_2 的碳汇。

大碳库的相对小变化能对大气 CO_2 浓度产生显著影响，尤其当它不能被碳循环的同期其他组分所平衡时。当全球变暖引起 1%的陆地生态系统矿化作用增加，将排放约 0.6×10^{15} g C·yr^{-1} 到大气。Schimel 等（1994）估计在下世纪全球气候每变暖 1℃，土壤碳库（11×10^{15} g C·yr^{-1}）可能损失 0.7%（Kirschbaum 1995，Trumbore et al. 1996）。英格兰地区土壤碳的近期损失被归咎于气候变暖（Bellamy et al. 2005）。冻存了大量土壤有机质碳的永冻土的碳损失可能排放大量 CO_2 进入大气，加速全球暖化（Dorrepaal et al. 2009，Schuur et al. 2009，Tarnocai et al. 2009，Ping et al. 2008，Schaefer et al. 2011）。

类似的，随 NPP 增加的陆地生物量碳增量（1% yr^{-1}），可以平衡大气 CO_2 的碳收支，遏制大气 CO_2 浓度升高（表 11.1）。我们可以预期这一增量首先在比土壤碳周转更快的植被系统中看到，只有很小一部分进入土壤的 NPP 转变成土壤有机质组分（Schlesinger 1990，第 5 章）。

地球表面最大的全球碳库是沉积岩，包括化石燃料（表 2.3）。这些矿床中储存的有机碳代表了整个地质年代大气 O_2 的累积量（第 2 章）。由于没有人类活动的干扰，全球碳循环模型中化石碳库和大气碳库间的交换可以忽略。只有小部分被掩埋的沉积有机物因地层抬升而被侵蚀和氧化，约 0.043×10^{15}~0.097×10^{15} g C·yr^{-1}（Di-Giovanni et al. 2002，Copard et al. 2007）。人类采集和使用地壳化石燃料，形成从未有过的巨大生物地球化学通量（9×10^{15} g C·yr^{-1}），影响全球系统。与化石燃料燃烧排放的巨量 CO_2 相比，世界人类呼吸产生的 CO_2 量（0.6×10^{15} g C·yr^{-1}）是很小的（Prairie and Duarte 2006）。大气 CO_2 浓度的升高与人口（Hofmann et al. 2009）、经济活动和"高碳"现代经济（Canadell et al. 2007）密切相关。

11.3 碳循环时间演变

研究碳生物地球化学循环必须从碳元素的起源及其在太阳系恒星的不同丰度分布理论开始（见第 2 章）。在地球形成的早期，碳循环肯定是处于不稳定状态：地球碳含量随着地球吸收的微行星和陨石（尤其是碳质陨石）的增加而增加，大气碳含量则随火山喷发释放的地幔 CO_2 而增加。现在，地幔仍然每年释放 0.03×10^{15} g C·yr^{-1} 进入大气（Kerrick 2001，Wallace 2005，Dasgupta and Hirshmann 2010）。最古老的地质年代沉积物表明原始地球时期大气 CO_2 浓度高达 3%，在低太阳反射时期导致显著的温室效应（Walker 1985，Rye et al. 1995）。今天大气层少量的水蒸气和 CO_2 维持着地球表面温度高于冰点，即生物圈得以存在的基本条件（Ramanathan 1988，Lacis et al. 2010，Schmidt et al. 2010a）。

如第 4 章所讨论的，大气 CO_2 和地壳相互作用引起岩石风化［式（4.3）］。大气 CO_2

① 很多否认人类对气候影响的人常辩解认为，相比自然源 CO_2，化石燃料燃烧 CO_2 排放通量非常小，不足以影响大气 CO_2 浓度。这一辩解很容易被驳斥，因为在工业革命之前大气 CO_2 浓度相对稳定，是陆地和海洋与大气间 CO_2 通量平衡的结果。化石燃料排放的 CO_2 是全球碳循环的新来源，未被其他人类诱导的碳汇所平衡。

被吸收，随河流输送到海洋，最终以碳酸盐岩沉积在海底，进入地壳（图 1.3）。陆地和海洋光合作用产生的且未被降解的有机物同碳酸盐一起累积在海洋沉积物中。早在 1918 年，Arrhenius（1918，p.117）就已经指出岩石风化所消耗的 CO_2 可能失去自然“温室效应”，使地球冷却：

“随着地壳越来越厚，CO_2 的供应量减少并进一步被岩石风化过程耗尽。其后果是地球温度逐渐降低，虽然这一过程会随不同时期火山活动波动。当岩石剥蚀和大气 CO_2 组成改变并行发生时，CO_2 的供应和消耗很难平衡。”

幸运的是，在地质构造运动的作用下 CO_2 会回归大气。在完整的碳地球化学循环中（如图 1.3），海洋地壳俯冲作用将沉积在海底的碳带入地球内部，CO_2 和其他易挥发物质通过深海热液和火山作用重回大气。Alt 等（2012）估计全球每年有 0.07×10^{15} g C 被海洋地壳俯冲。俯冲的海洋地壳混合物可延伸到 1000 km 深的地幔中（Walter et al. 2011）。火山喷发释放挥发性碳（包括地幔排气和再循环沉积物物质）的总量约为 0.10×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$（Morner and Etiope 2002），接近海洋沉积物碳年累积量。以此计算，上地幔全碳量（约 7×10^{22} g C）循环一次的时间少于 10 亿年（Dasgupta and Hirschmann 2010），因此，相当数量的地幔碳在地质年代曾经出现在生物圈中。如果碳循环不闭合的话，岩石风化会使大气和海洋的 CO_2 在约 50 万年内消耗殆尽，所有的碳被储存在沉积岩中。

碳地球化学循环使得过去 1 亿年间地球大气 CO_2 浓度保持在 1%（10 000 ppm）以下（Berner and Lasaga 1989）。火星的这一循环很慢或已停止，其大气 CO_2 浓度很小，行星表面非常寒冷（第 2 章）。金星表面温度太热，使得 CO_2 与矿物的反应难以进行，大气 CO_2 浓度很高，其温室效应增强（Walker 1977，Nozette and Lewis 1982）。在火山活动频繁期，地球大气 CO_2 浓度会比现在更高，导致更温暖的气候（Owen and Rea 1985）；然而，连续的液体海洋地质记录证据表明大气 CO_2 和其他温室气体的浓度始终维持相对适宜的地表温度。各种生物过程使碳沉积在海洋沉积物中，这是生物保持地球气候长期稳定的一条途径，以利于生命的延续。

尽管碳地球化学循环对长期缓冲大气 CO_2 浓度具有重要性，但其年碳转移通量相对较小。巨量的 CO_2 被固定在地壳碳酸盐矿物中，是地球漫长历史时期缓慢累积的结果。如今河流携带约 500×10^{12} g $Ca^{2+} \cdot yr^{-1}$（Milliman 1993）和 0.40×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$（以 HCO_3^- 形式）（Sarmiento and Sundquist 1992）注入海洋，其中 65%的碳吸收自大气，剩余的来自碳酸盐矿物（Gaillardet et al. 1999，Suchet et al. 2003，Hartmann et al. 2009）。由于海水保持相对恒定的钙浓度，海洋沉积物的 $CaCO_3$ 沉积必然使得与钙等摩尔的碳被携带进入海洋地壳（0.15×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$）。将海洋碳酸盐岩石总量除以其年生成速率，我们会发现沉积在海洋碳酸盐的每个碳原子在该库中滞留了 4 亿多年。

当生命出现后，生物地球化学循环叠加于地下碳地球化学循环之上。现代碳生物地球化学循环模型关注光合作用驱动的大量大气 CO_2 被植物同化和矿化作用驱动的大量 CO_2 返回大气的过程（图 11.1）。现今生物地球化学碳循环的碳通量（10^{15}~10^{17} g $C \cdot yr^{-1}$）比地球化学碳循环的碳通量（10^{13}~10^{14} g $C \cdot yr^{-1}$）要大得多。

在地球历史上，当光合作用的有机碳产量超过其矿化量时，有机碳就累积在地质沉积物中。最早的有机碳发现于距今 38 亿年的岩石中，在距今 5.4 亿年时地球有机碳库增加到了 1.56×10^{22} g C（Des Marais et al. 1992）。在此两个时期之间约 20%的海洋沉积物

埋藏的碳是有机的，这与现代海洋沉积物的有机碳比例相似（Li 1972，Holser et al. 1988，Dobrovolsky 1994，p.163）。在距今3亿年的石炭纪，大量的有机碳沉积在淡水水体中，形成了现代的经济煤矿。

在第三纪时期，现代石油的前体进入海洋沉积物中。在过去3亿年间沉积物有机碳年净储量为 0.04×10^{15}~0.07×10^{15} g C·yr^{-1}（图 11.4，Berner and Raiswell 1983），目前年净储量估值约为 0.1×10^{15} g C·yr^{-1}（第9章）。现今，大约10%~20%的全球有机碳埋藏发生在孟加拉深海扇地区（Bengal Fan），为喜马拉雅山脉沉积物快速埋藏所致（Galy et al. 2007，France-Lanord and Derry 1997）。

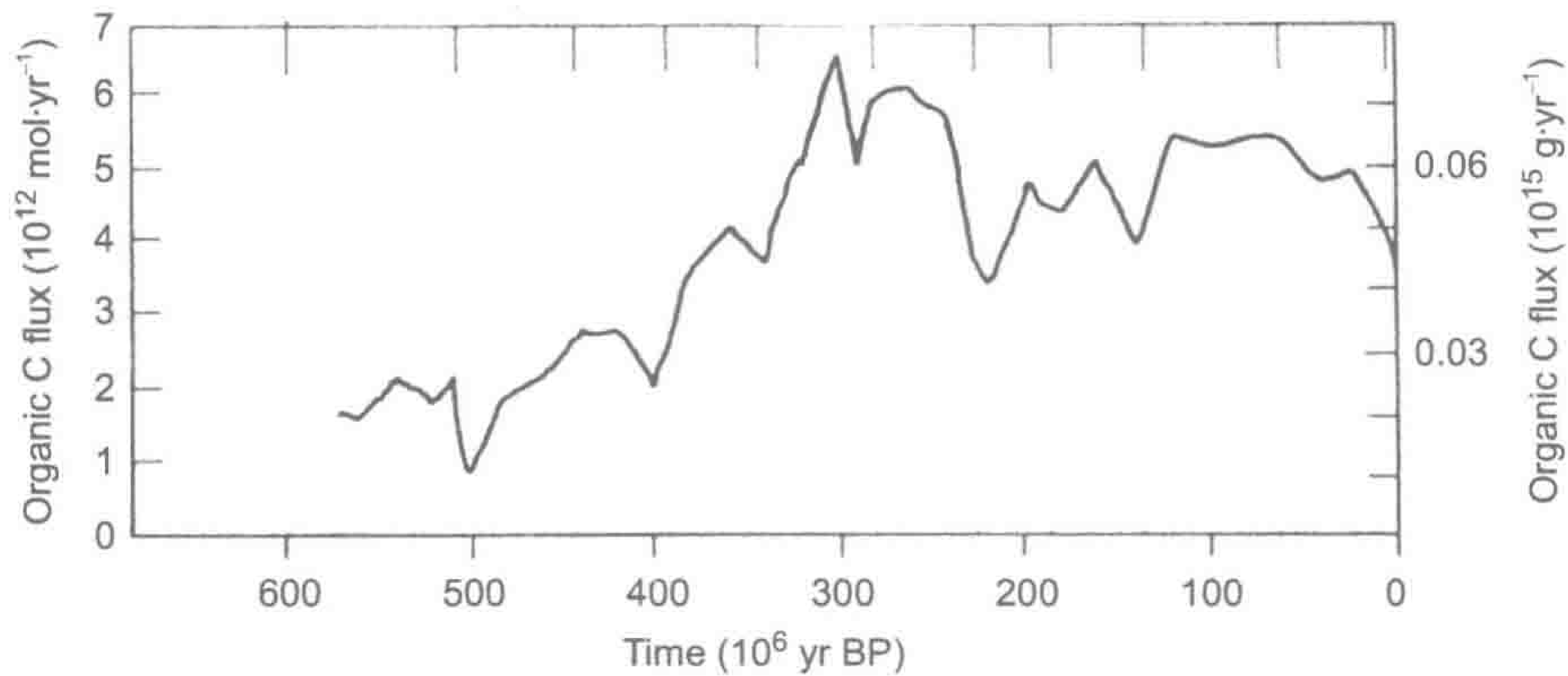


图 11.4　过去6亿年的地球有机碳埋藏量。
来源：Olson et al.（1985）
图中文字：Organic C flux：有机碳通量；Time：时间。

生命也促进了地下碳地球化学循环的一些反应。各种海洋生物加强了含钙沉积物的沉积，覆盖了一半以上的大洋海床（Kennett 1982）。陆地植物维持土壤孔隙的高 CO_2 浓度，增强了碳酸盐风化速率，加速了 CO_2 和地壳的反应（Moulton et al. 2000，第4章）。陆地植物和土壤微生物也分泌一系列有机化合物（即光合作用副产物），加强了岩石风化作用。耶鲁大学的 Robert Berner 构建和集成了一系列模型，认为大气 CO_2 浓度在植物主宰陆地地表的3.5亿年中急剧下降（Berner 1992，Berner and Kothavala 2001，Royer et al. 2001，Rothman 2002）。地球大气 CO_2 记录表明在过去2.4千万年以来 CO_2 浓度保持在150~500 ppm（Pearson and Palmer 2000），在过去5.0千万年以来低于1500 ppm CO_2（Pagani et al. 2005，Zachos et al. 2008）。而在1.3千万年前的中新世，海水钙水平更高、大气 CO_2 浓度更低、地球气候更寒冷（Griffith et al. 2008）。事实上，大气 CO_2 浓度和全球温度显著相关，尤其是在过去2.0千万年以来（Came et al. 2007，Tripati et al. 2009）。

南极冰芯包含的气体提供了80万年以来大气 CO_2 浓度历史记录（图 1.2）。地球大气 CO_2 浓度以10万年为周期波动，表明碳循环的不稳定状态。CO_2 浓度在180~280 ppm间变动，最低值发现在冰川时期的冰层①。大气 CO_2 浓度和全球温度在过去1.6千万年高度相关（Cuffey and Vimeux 2001）。最低 CO_2 浓度可能对陆地植物生理影响显著，降低光合作用效率（Gerhart and Ward 2010）。尽管对具体数量尚有争议，植物和土壤储存

① 在冰川期和间冰期之间，CO_2 浓度令人惊讶地保持在最低值200 ppm和最高值 280 ppm之间（图 1.2）。Holland（1965）认为最低值可能和海洋沉积物的石膏沉降有关，促进海水pH升高和钙沉降（Lindsay 1979，p.49）。

的碳在末次冰期是最低的，这是由于大陆冰架延伸和陆地荒漠化扩张所致（Adams et al. 1990，Servant 1994，Bird et al. 1994，Beerling 1999）。因此，冰期条件一定促进了海洋吸收大量 CO_2（Faure 1990，Sundquist 1993），在冰期末期 CO_2 重回大气（Yu et al. 2010，Burke and Robinson 2012，Schmitt et al. 2012）。

海洋 NPP 或海洋"生物泵"（biotic pump）效率增加（第 9 章）并不是冰期海洋 CO_2 吸收机制（Leuenberger et al. 1992），但当以碳酸盐储存的碳量下降时，海洋 CO_2 吸收容量上升，如式（9.3）和式（9.4）所示。大多数海洋沉积物 $CaCO_3$ 溶解作用受有机物矿化作用释放的 CO_2 所驱动（Berelson et al. 1990），因此，Archer 和 Maier-Reimer（1994）认为沉降颗粒物中有机碳和碳酸盐比例上升会导致海洋沉积物碳酸盐溶解。Sanyal 等（1995）发现冰期海洋 pH 升高的证据，与深海碳酸盐溶解作用增强一致。

在末次冰期后期（17 000 年前），大气 CO_2 浓度上升到约 280 ppm，并在工业革命前保持很小的波动（图 11.5，Inder Muhle et al. 1999，Meure et al. 2006，Alm et al. 2006）。CO_2 浓度从 280 ppm 上升到现今 400 ppm 表明 43%的全球变化发生在过去短短的 200 年间！尽管在地质年代也有过当前大气 CO_2 浓度，我们关注的是增长速度，它已经使地球基本性质发生了改变，这是人类历史或现今生态系统从未经历过的变化速度。由于全球温度和大气 CO_2 浓度相关，我们可以确定在不久的将来全球变暖更加显著（Shakun et al. 2012，图 1.2）。

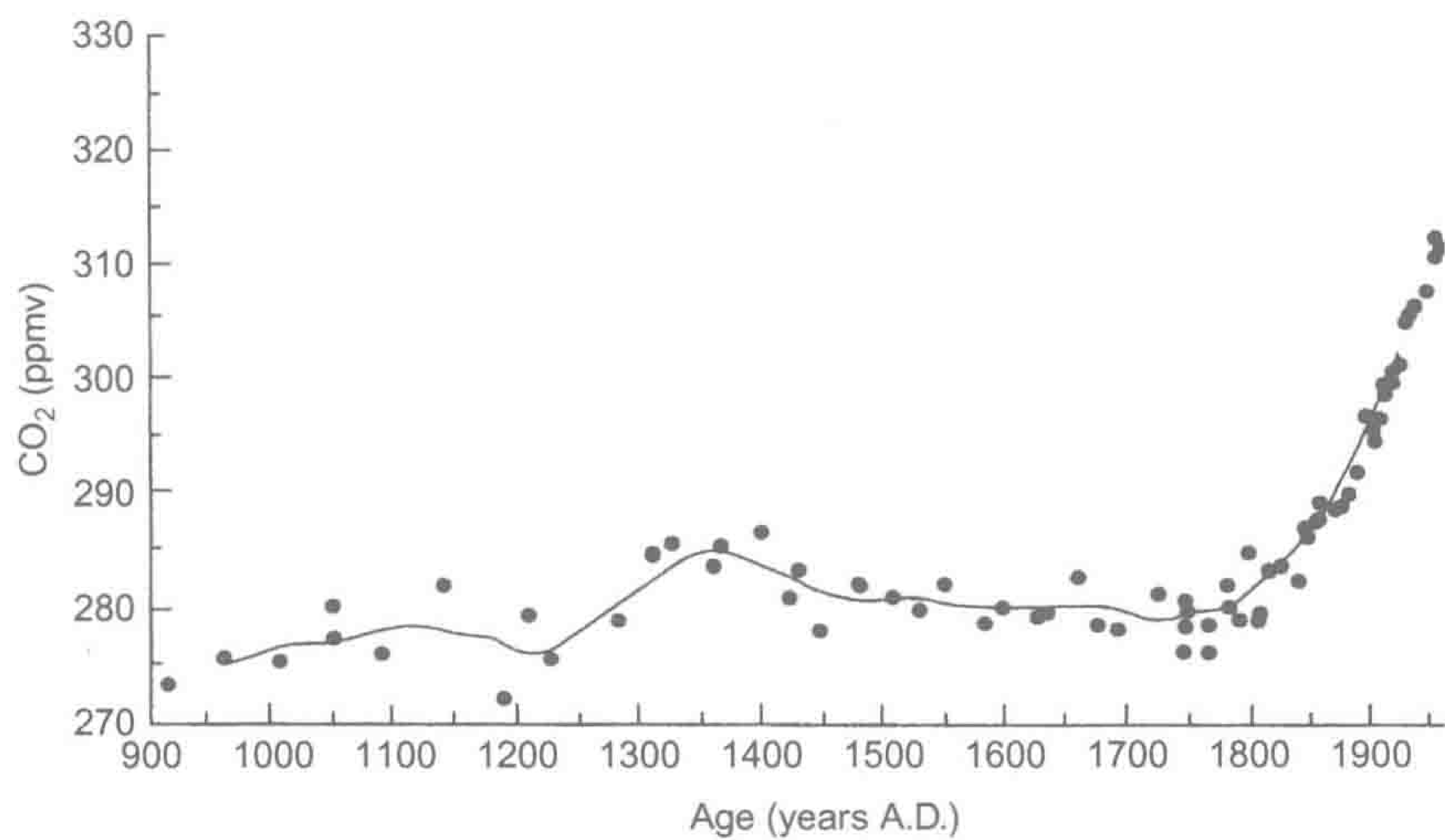


图 11.5 南极冰芯气泡 CO_2 浓度估算的大气 CO_2 浓度历史变化。
来源：Barnola et al.（1995）
图中文字：Age：年龄。

上述全球碳循环研究的视角涵盖了从 10 亿年到年度的多时间尺度过程。全球碳循环由比小通量慢周转的地质循环快得多的大通量高速周转的生物地球化学循环构成。相对缓慢的净碳库变化缓冲了地质年代大气 CO_2 浓度波动。因此，高浓度 CO_2 和全球升温加强的岩石自然风化（约消耗 0.25×10^{15} g C·yr^{-1}）是不可能有效缓冲因化石燃料使用急剧增加的 CO_2 排放的（9×10^{15} g C·yr^{-1}）。相反，目前大气和生物圈的净 CO_2 交换量约为 150×10^{15} g C·yr^{-1}，有可能是生物圈缓冲了因人类活动引起的 CO_2 浓度上升。当前大气

CO_2浓度的增加是由于人类活动改变了长期以来生物地球化学反应所缓冲的大气CO_2通量。

11.4 大气甲烷

甲烷（CH_4）年通量仅占全球碳循环的很小一部分。各种来源的大气甲烷通量为 10^{12}~10^{14} g C·yr^{-1}，这比图 11.1 中所示的大气 CO_2 通量要小几个数量级。全球大气甲烷浓度约为 1.83 ppm，而 CO_2 浓度为 400 ppm（表 3.1）。但是，自工业革命开始大气甲烷浓度以 1% yr^{-1} 的平均速率上升（图 11.6），这比同时期的 CO_2 浓度上升速率（图 11.5）要快得多。地球大气甲烷浓度自工业革命以来已增长一倍多。非常奇怪的是，20 世纪 90 年代早期甲烷浓度上升速率放缓，但之后上升趋势再续（Dlugokencky et al. 2011，Terao et al. 2011）。在下一个世纪，每个大气甲烷分子将比每个 CO_2 分子贡献 25~35 倍或者更高倍的人类诱导温室效应（Lashof and Ahuja 1990，Shindell et al. 2009）。实质性的全球变暖缓解措施应包括削减 CH_4 排放（Montzka et al. 2011a，Shindell et al. 2012）。

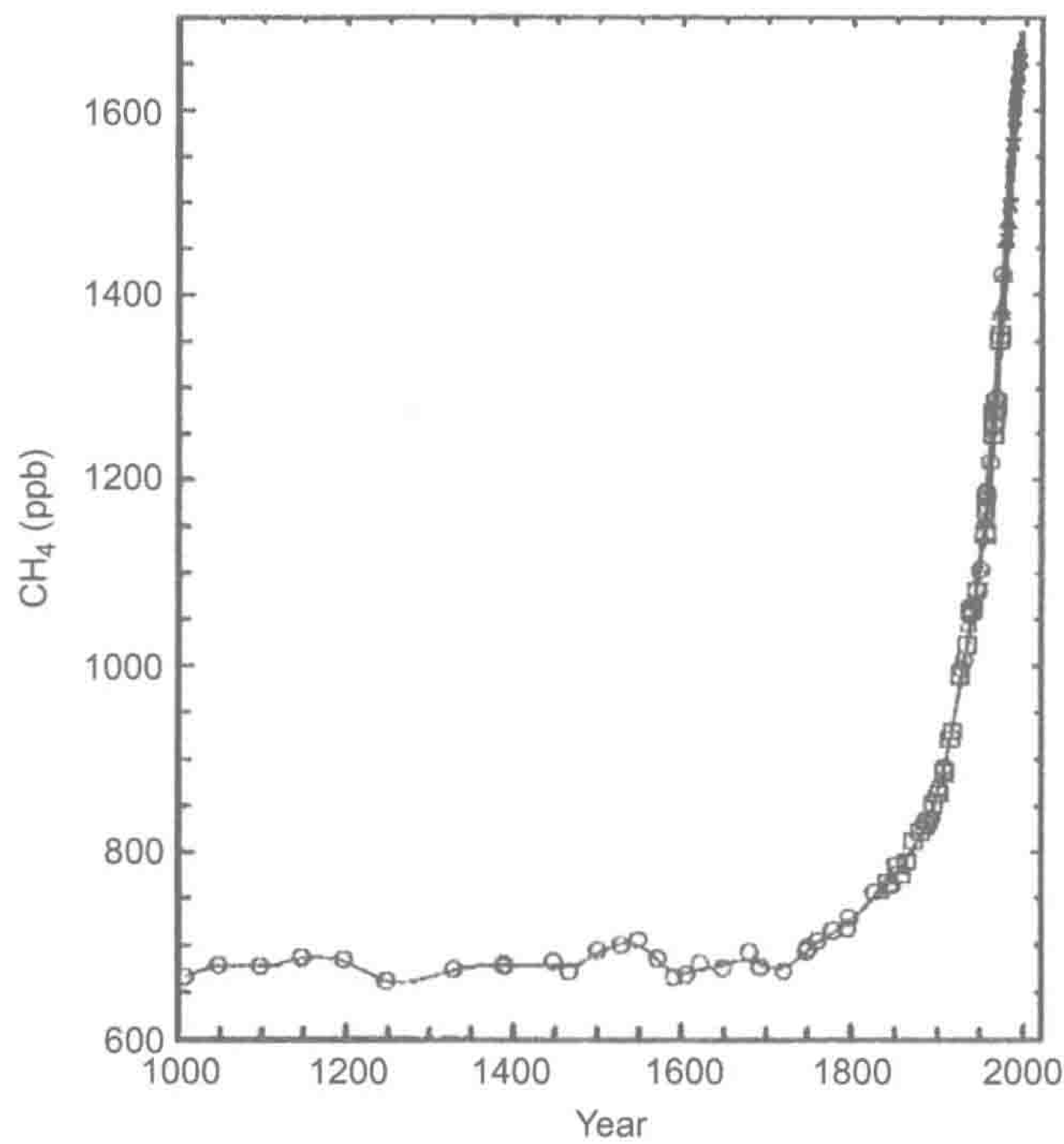


图 11.6 南极冰芯提取的空气 CH_4 浓度记录。
来源：Etheridge et al.（1998），美国地球物理联盟授权使用。
图中文字：Year：年。

全球不同来源贡献的年 CH_4 总量约为 600 × 10^{12} g·yr^{-1}（表 11.2），但导致地球大气 CH_4浓度升高的原因尚不清楚。人类活动源排放 CH_4 总量约是自然甲烷排放总量的两倍，但大气 CH_4 年增量并不增大。CH_4 总通量的估算较为可靠，这是因为由此计算得到大气 CH_4 平均滞留时间约为 9 年，与根据甲烷消耗的独立计算（Khalil and Rasmussen 1990，Prinn et al. 1995，Dentener et al. 2003）和大气 CH_4 浓度空间差异相一致（图 3.5）。北半球大气 CH_4 浓度略高，表明北半球是 CH_4 排放的主要来源地。

表 11.2　2010 年大气甲烷源和汇的估算

	通量（10^{12} g CH_4·yr^{-1}）	参考文献
自然源		
湿地	143	Neef et al. 2010
热带	46	Bloom et al. 2010
北方高纬地区	20	Christensen et al. 1996
旱地植被	10（估值）	Megonigal and Guenther 2008 Kirschbaum et al. 2006
白蚁	19	Sanderson 1996
海洋	10	Reeburgh 2007
地质渗流[a]	33	Etiope et al. 2008
人为源		
化石燃料相关		
煤炭开采	30	Prather et al. 1995
煤炭燃烧	15	Prather et al. 1995
石油和天然气	72	Neef et al. 2010
废弃物和废弃物管理		
垃圾填埋场	18	Bogner and Matthews 2003
养殖场废弃物	25	Prather et al. 1995
污水处理厂	25	Prather et al. 1995
反刍动物	116	Neef et al. 2010
水库	70	St. Louis et al. 2000
生物质燃烧	19	Kaiser et al. 2012
稻田	40	Sass and Fisher 1997 Bloom et al. 2010
所有源总计	645	
汇		
羟基自由基反应	522	Neef et al. 2010
平流层去除	34	Neef et al. 2010
土壤去除	25	Dutaur and Verchot 2007
总汇	581	
大气净增量（2007）	23	Dlugokencky et al. 2009

注：文中和表数据单位为 10^{12} g CH_4·yr^{-1}。
a. 总地质渗流小于海洋。

和 CO_2 一样，大气 CH_4 浓度也是波动的，北半球最小浓度出现在仲夏（Steele et al. 1987，Khalil et al. 1993a，Dlugokencky et al. 1994）。虽然暖季湿地甲烷排放量最多，但夏季也是大气 CH_4 被羟基自由基降解速率最快的时期（Khalil et al. 1993b）。

do Carmo 等（2006）报道了巴西热带雨林冠层上空 CH_4 浓度异常偏高，也被热带雨林大气 CH_4 观察卫星看到（Frankenberg et al. 2005）。几乎相同时期，Keppler 等（2006）认为旱地植被通过好氧的但未知的生物化学途径贡献了一大部分全球 CH_4 通量（62×10^{12}~236×10^{12} g·yr^{-1}）。这一结论已经被失败的实验室验证和更细致的全球估算所否定（Kirschbaum et al. 2006，Megonigal and Guenther 2008，Dueck et al. 2007，Nisbet et al. 2009）。CH_4 可在空心树中产生（Covey et al. 2012），但是，旱地植被排放大通量的 CH_4 在现有的大气 CH_4 收支计算中不能被接受（表 11.2），这是因为没有和大气测定相匹配的平均滞留时间，也与仲夏大气 CH_4 最低观察浓度相冲突。在热带雨林观测到偏高的 CH_4 通量可能是由于大面积淹水所致。

湿地生境甲烷细菌是众所周知的大气 CH_4 的自然来源（第 7 章）。Matthews 和 Fung（1987）估计全球约 110×10^{12} $g \cdot yr^{-1}$ CH_4 来自自然湿地的厌氧矿化作用。如果没有湿地土壤细菌的甲烷氧化作用，湿地 CH_4 排放量无疑会更高（Megonigal and Schlesinger 2002）。热带湿地 CH_4 排放量要高于北部寒冷湿地（Schutz et al. 1991，Bartlett and Harriss 1993，Cao et al. 1996），反映了一些生态系统中温度、净生态系统生产量、产甲烷速率间的正相关关系（第 7 章）。由于热带湿地覆盖了全世界很大的面积，也是全球湿地 CH_4 通量的主要贡献者（Aselmann and Crutzen 1989，Fung et al. 1991，Bartlett and Harriss 1993）。

现今大气的一大部分 CH_4 增量可能来自于全球的水稻种植（Sass and Fisher 1997）。这是因为绝大多数水稻田处于温暖气候区，水稻田产生很大的 CH_4 通量，并通过水稻中空茎秆向大气排放 CH_4（第 7 章）。Matthews 等（1991）绘制了全球水稻田 CH_4 排放分布图，可能在未来数十年间，水稻田以 1% yr^{-1} 的增量排放 CH_4（Anastasi et al. 1992）。改良稻田管理对近年来 CH_4 排放通量减少作出了贡献（Kai et al. 2011）。

许多食草动物和白蚁的消化道有大量的厌氧微生物，能在较低的氧化还原电位下进行发酵。这些动物消化过程的产甲烷功能相当于移动的湿地土壤！食草动物打嗝[①]对全球 CH_4 排放具有重要贡献（表 11.2）。在 20 世纪 80 年代早期，家养和野生动物约排放 78×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$，而人类贡献为 1×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$（Crutzen et al. 1986，Lerner et al. 1988）。Anastasi 和 Simpson（1993）认为未来数十年日益增长的大型食草动物数量会导致全球动物源 CH_4 排放量以 1×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$ 的速率增长（表 11.2）。一些白蚁和其他昆虫通过体内肠道后部的厌氧降解作用排放 CH_4，对全球大气 CH_4 排放的贡献虽然小但非常重要（Khalil et al. 1990，Brauman et al. 1992，Hackstein and Stumm 1994）。尽管难以相信，但近年来白蚁排放 CH_4 通量显著增加。

林火不完全燃烧也会产生 CH_4。我们不清楚工业革命前世界森林年过火面积，但现今林火释放的 CH_4 量可能有所增加，尤其近年来热带的生物量焚烧（Andreae 1991）。Kaufman 等（1990）应用林火遥感影像估计巴西 1987 年林火排放 7×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$，Delmas 等（1991）发现非洲稀树草地火灾产生的 CH_4 通量为 9.2×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$。CH_4 约占火灾碳总损失量的 1%（Levine et al. 1993），由此估算的林火产 CH_4 量为 19×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$（表 11.2），与一系列的全球林火碳损失总量估算（1.4×10^{15}~3.6×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$，第 5 章）相符。

人类的直接 CH_4 排放途径是生产和使用化石燃料及填埋垃圾。垃圾填埋 CH_4 甲烷释放量随着填埋垃圾量呈线性增长，这可能是由于垃圾的厌氧分解所致（Thorneloe et al. 1993）。全球垃圾填埋产甲烷量约为 16×10^{12}~20×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$（Bogner and Mattews 2003）。根据大气 CH_4 的 ^{14}C 年龄估算，煤矿和天然气开采及使用时不经意释放的化石源 CH_4 一定占全球大气 CH_4 总通量的 20%~30%（Ehhalt 1974，Wahlen et al. 1989，Quay et al. 1991，1999，Etiope et al. 2008）。

生物质燃烧和天然气排放会增加大气甲烷 $\delta^{13}C$ 丰度，从工业革命前的–50‰增加到现在的–47‰（Craig et al. 1998，Quay 1988）。湿地释放甲烷的增量不会影响大气甲烷 $\delta^{13}C$

① 尽管很多研究人员认为放屁是牛排放甲烷的主要途径，但 90%~95%的甲烷是瘤胃消化打嗝释放的（Hayhoe and Farley 2009，p.33）。Wikinson 等（2012）认为恐龙具有类似的甲烷排放，导致中生代全球变暖。

丰度，因为甲烷菌还原乙酸或 CO_2 产生甲烷时会分馏 ^{13}C（第 7 章）。事实上，来自生物量燃烧的 CH_4 排放是今年来通过观测大气 $^{13}CH_4$（Craig et al. 1988，Sower et al. 2005）和 $^{14}CH_4$（Wahen et al. 1989）确认的唯一来源。但是这也可能是各种 CH_4 源汇反应变化的综合结果（Whiticar 1993）。

大气甲烷最主要的汇是与大气羟基自由基反应（第 3 章）。这一反应从对流层每年约清除 522×10^{12} g CH_4。CH_4 平均大气生命周期为 9 年，相当比例的对流层 CH_4 随大气混合进入平流层与 OH 发生反应，生成 CO_2 和水汽。一些研究者认为工业革命时期大气 CH_4 浓度的上升是由于大气羟基自由基与不断升高的大气 CO（Khalil and Rasmussen 1985）快速反应，减少了其供应强度所致。尽管这一机制不能被排除，但与大气羟基自由基浓度没有下降的间接观测结果不一致，甚至近几年呈上升趋势（Dentener et al. 2003，Prinn et al. 2005，第 3 章）。

少量 CH_4 从大气扩散到旱地土壤，被土壤甲烷营养菌氧化（King 1992）。在土壤易降解有机质供应不足的美国莫哈韦沙漠，土壤细菌平均消耗 0.66 mg $CH_4 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$，最大值出现在暴雨后（Striegl et al. 1992）。温带和热带林地土壤的 CH_4 消耗量为 1.0~5.0 mg $CH_4 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$（Crill 1991，Adamsen and King 1993，Ishizuka et al. 2000，Smith et al. 2000，Price et al. 2004），其低值出现在暴雨后，可能是由于暴雨会阻碍了 O_2 和 CH_4 在粘性土壤中的扩散（Koschorreck and Conrad 1993，Castro et al. 1994，1995）。甲烷营养菌在极低甲烷浓度下仍具活性（Conrad 1994），因此，土壤 CH_4 代谢的全球重要性受限于 CH_4 的土壤扩散速率（Bron et al. 1990，King and Adamsen 1992）。

土壤的一些 CH_4 代谢活性来自硝化细菌活性，硝化细菌可将 CH_4 作为底物替代 NH_4^+（Jones and Morita 1983，Hyman and Wood 1983，Bedard and Knowles 1989）。Steudler 等（1989）认为林地土壤接受了大量的大气 NH_4^+沉降，土壤 NH_4^+/CH_4 比值显著提高，所以硝化细菌对 CH_4 的氧化可能很低。许多研究者向林地和草原土壤施氮肥时发现 CH_4 吸收量减少，氮肥阈值为 100 kg $N \cdot hm^2 \cdot yr^{-1}$（Aronson and Helliker 2010，Kim et al. 2012）。净除地表植被因促进了硝化作用，从而使土壤 CH_4 吸收量下降（Hutsch et al. 1994，Keeler and Reiners 1994）。在施肥或地表植被净除时，氨氧化细菌产生少量的 NO_2，可能持续抑制了土壤甲烷营养菌活性（King and Schnell 1994，Schnell and King 1994）。大气硝酸盐沉降同样减少林地土壤 CH_4 吸收量（Steudler et al. 1984，Mochiguki et al. 2012）。

在很大的区域，旱地土壤 CH_4 汇只消耗了邻近湿地土壤排放 CH_4 的一小部分（Whalen et al. 1991，Delmas et al. 1992，Yavitt and Fahey 1993，Ullah and Moore 2011）。全球大气 CH_4 的土壤库约为 20×10^{12}~30×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$（Curry 2007，Dutaur and Verchot 2007）。由于土壤 CH_4 库相对较小，不可能改变人类活动引起的全球大气 CH_4 浓度升高过程（Willison et al. 1995）。

冰芯大气 CH_4 记录表明在末次冰期 CH_4 浓度约为 400 ppb，当冰川融化时大气 CH_4 浓度突然增加，达到工业革命前的 700 ppb（Chappellaz et al. 1990，Loulergue et al. 2008，图 11.7）。冰川融化引起的大气 CH_4 浓度升高在北方湿地仍被冰封时就已发生，这表明热带湿地是融冰时期最早的 CH_4 排放，在融冰时期促进全球暖化（Chappellaz et al. 1993）。然而，北方高纬度湿地在全新世时期对大气 CH_4 浓度增加作出了贡献（Zimov et al. 1997，Walter et al. 2007，Smith et al. 2004）。

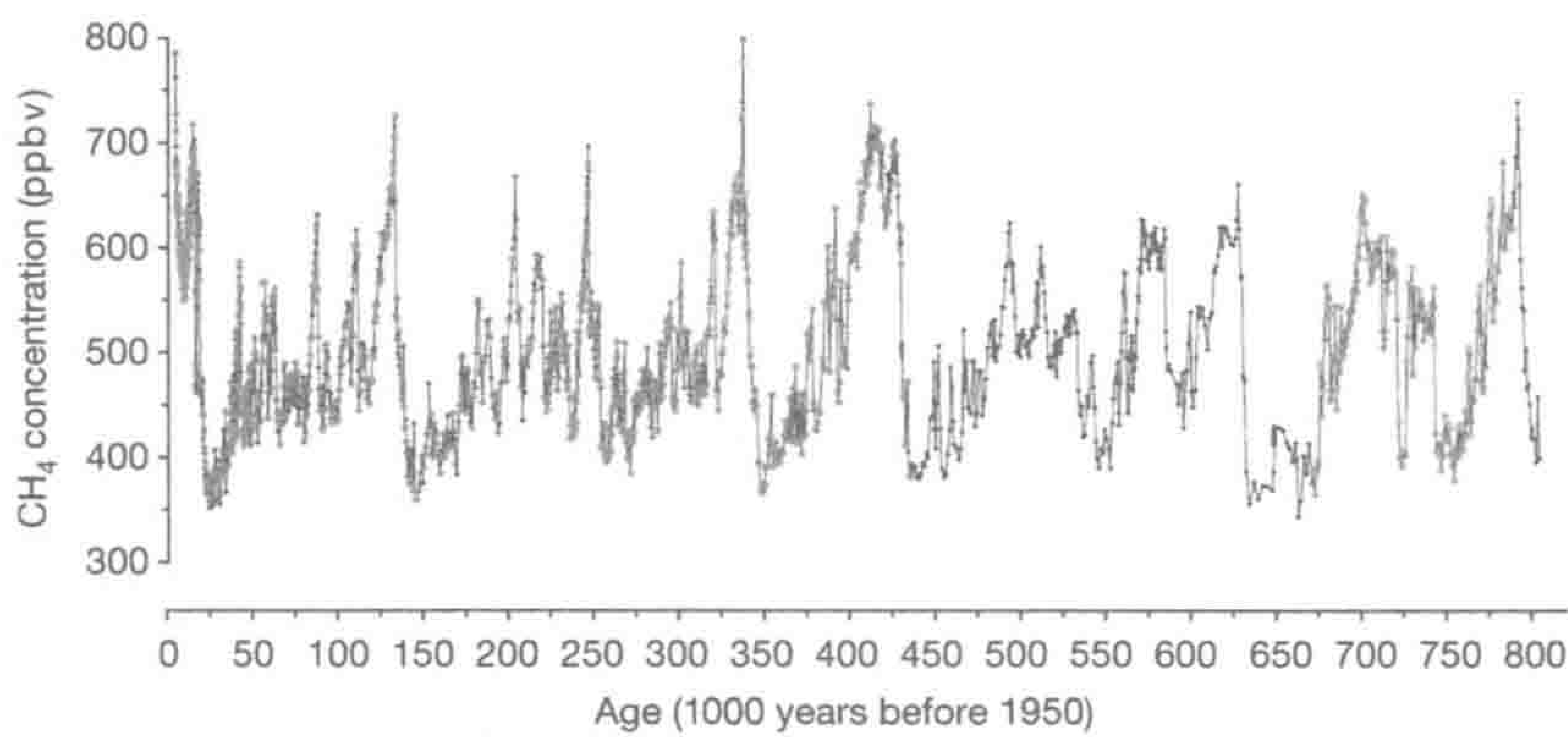


图 11.7　从南极洲冰芯提取的距今 80 万年以来的 CH_4 浓度。
来源：Loulergue et al.（2008），与本书图 1.2 比较。
图中文字：CH_4 concentration：CH_4 浓度；Age：年龄。

在全新世时期大气 CH_4 浓度波动非常小（±15%）（Blunier et al. 1995，Mitchell et al. 2011a），但从 200 年前 CH_4 浓度开始迅速上升（图 11.7）。大气 CH_4 浓度在这一时期翻倍。在极地冰芯中，大气 CH_4 浓度的升高伴随着 CH_4 氧化产物甲醛［式（3.21）］的增加（Staffelbach et al. 1991）。近期观测到的平流层水汽上升可能是不断增加的输送到平流层的 CH_4 氧化所致（Thomas et al. 1989，Oltmans and Hofmann 1995）。

20 世纪 80 年代大气 CH_4 浓度以 1% yr^{-1} 的速率增长，90 年代增长率趋缓，21 世纪初期增长率最低（图 11.8）。对此趋势产生了一系列的诠释：一些研究者认为由于前苏联时期经济放缓和管线泄漏防止措施使得天然气气田泄漏减少（Law and Nisbet 1996，Aydin et al. 2011）。1990 年天然气泄漏量估计约为 40×10^{12} g $CH_4 \cdot yr^{-1}$（Reshetnikov et al. 2000）。Bekki 等（1994）给出了另一种解释，即随着平流层臭氧的衰竭，更多的紫外线（uvB）穿过对流层，产生更多的羟基自由基并氧化更多 CH_4。当臭氧空洞稳定后，羟基自由基产量也稳定。

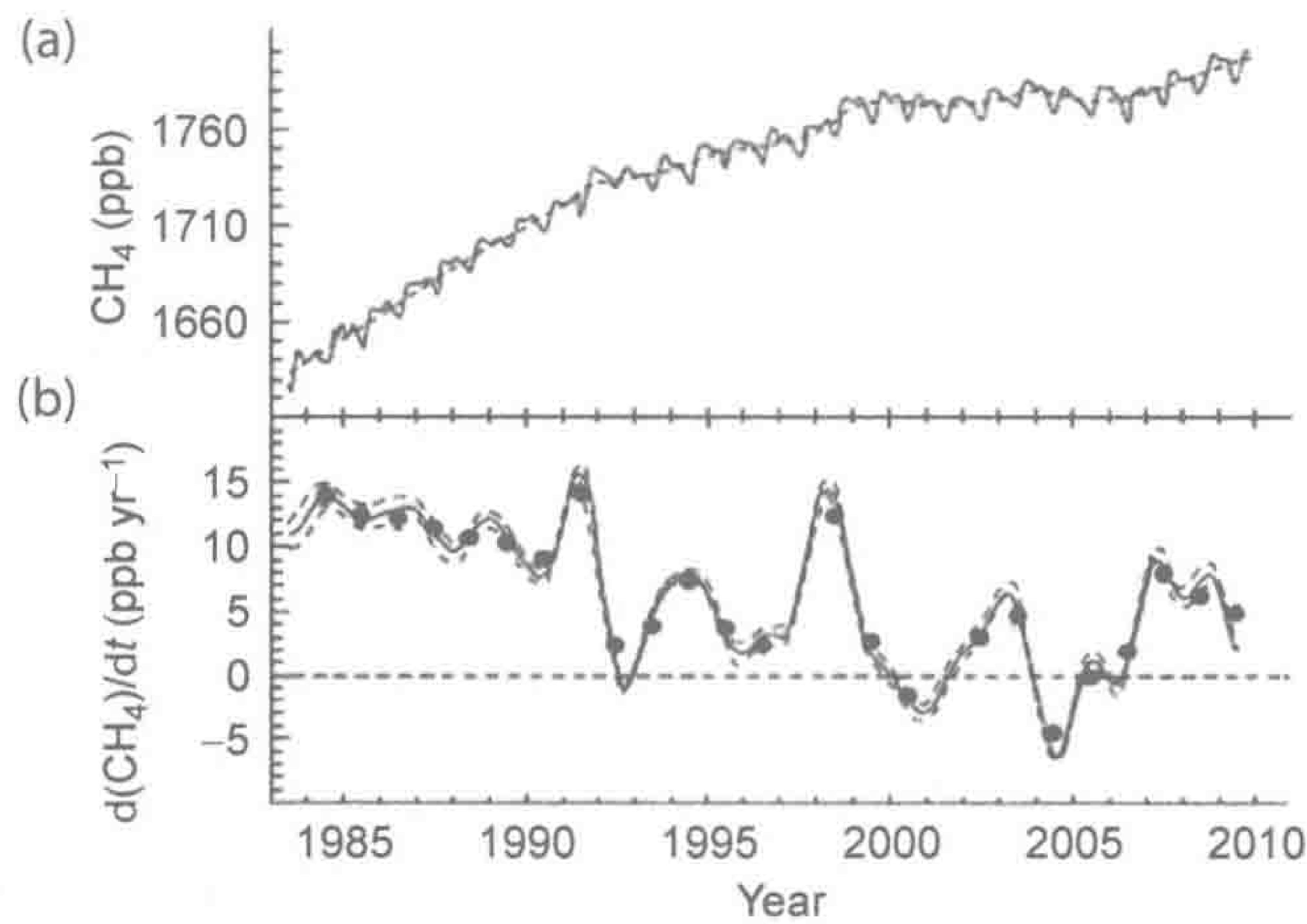


图 11.8　过去 30 年地球大气 CH_4 浓度（a）和年度变化（b）。
来源：Dlugokencky et al.（2011），The Royal Society 授权使用。

全球 CO_2 浓度和温度上升导致的未来全球 CH_4 收支变化很难预测。增温条件可能改变湿地好氧和厌氧矿化作用间的平衡，提高这些生态系统排放 CO_2/CH_4 比率（Whalen and Reeburgh 1990，Funk et al.1994，Moore and Dalva 1993）。另一方面，产甲烷菌的温度响应要比甲烷氧化菌更敏感，这表明随着全球暖化，湿地土壤 CH_4 通量将增加（King and Adamsen 1992，Dunfield et al. 1993，Megonigal and Schlesinger 2002）。增加的 CH_4 通量也伴随湿地植物的 CO_2 诱导刺激效应，促进根系分泌更多碳水化合物，为湿地土壤产甲烷菌提供底物（Dacey et al. 1994，Hutchin et al. 1995，Megonigal and Schlesinger 1997，van Groenigen et al. 2011）。相反，高浓度 CO_2 下生长的林地（旱地）土壤 CH_4 消耗量下降（Phillps et al. 2001a，McLain et al. 2002）。

含有甲烷水合物（甲烷冰，clathrate）的海洋沉积物在未来发生灾变性 CH_4 排放时，会导致大气 CH_4 浓度大幅上升，并引起温室效应大幅增强（MacDonald 1990）。Burwicz 等（2011）估计全球甲烷冰约为 995×10^{15} g CH_4-C，是当前全球年 CH_4 年排放量的 1000 倍以上（表 11.2）。虽然末冰期结束时的排气证据不确定（Kennett et al. 2000，Sowers 2006，Petrenko et al. 2009），但地质记录表明存在甲烷冰的 CH_4 排放历史（Jahren et al. 2001，Katz et al. 1999）。CH_4 是温室气体，并且大气 CH_4 浓度增加在 10 000 年前曾引起全球变暖，因此，如果生物地球化学家试图制定有效的国际政策应对全球变暖的话，更好地认知全球 CH_4 收支是非常重要的。

11.5　一 氧 化 碳

大气一氧化碳浓度较低（45~250ppb），并且生命周期很短（2 个月）（表 3.5）。一氧化碳的大气生命周期短与其大区域大气浓度地区及季节变化相一致（图 3.5）；北半球大气一氧化碳浓度约为南半球的 3 倍（Dianovklokov et al. 1989，Novelli et al. 2003）。大气一氧化碳收支受人为来源主导（表 11.3），尤其是北半球的化石燃料和生物量燃烧较集中。林火爆发的年际变化影响其下风向地区大气 CO 浓度的波动（Wotawa et al. 2001，Novelli et al. 2003，Vasileva et al. 2011）。南极洲冰盖记录的大气 CO 浓度和稳定同位素组成（$\delta^{13}C$）可用于追踪南半球过去 650 年间发生的生物量燃烧（Wang et al. 2010c）。

直到最近，大气 CO 浓度以 1% yr^{-1} 的速率上升（Khalil and Rasmussen 1988，Dianov-Klokov et al. 1989），可能是由于化石燃料燃烧和 CH_4 氧化反应提高的 CO 产生量（第 3 章）。令人惊讶的是，20 世纪 90 年代早期大气 CO 浓度开始小幅下降（Novelli et al. 1994，Khalil and Rasmussen 1994），这是美国和欧洲控制大气污染的努力效果（Novelli et al. 1994，Hudman et al. 2008）。大气 CO 浓度的下降也可能和大气 CH_4 浓度增量变缓有关，大气 CH_4 氧化产生的 CO 占全球大气 CO 排放通量的 28%~35%（Granier et al. 2000b，表 11.3）。

只有少量的 CO 被植被和土壤吸收，主要的 CO 汇是大气羟基自由基氧化作用［式（3.30）~式（3.35）］。由于 CO 能快速地氧化成 CO_2，因此，CO 常被作为 CO_2 组分来估算全球碳循环（图 11.1）。实际上，直接 CO 排放量占化石燃料燃烧碳排放量的 5%，可能是生物量燃烧碳排放量的 15%（Andreae 1991）。

表 11.3 大气 CO 主要源和汇收支

		通量
源	化石燃料燃烧	400
	生物燃料燃烧	160
	生物量燃烧	460[a]
	甲烷氧化	820
	其他挥发性碳化合物氧化	521
	总计	2361
汇		
	被土壤吸收（Sanhueza et al. 1998）	115~230
	被羟基氧化（Prather et al. 1995）	1400~2600
	平流层降解	100
	总计	1615~3030

注：单位为 10^{12} g CO·yr^{-1}，未标注文献的数据来自 Duncan et al.（2012）。

a. Kaiser et al.（2012）、Jain（2007）和 Mieville et al.（2010）给出的估值分别为 351 × 10^{12} g CO·yr^{-1}、372 × 10^{12} g CO·yr^{-1} 和 500 × 10^{12} g CO·yr^{-1}。

一氧化碳对红外辐射吸收量有限。它对地球的温室效应可能是间接的，如减缓大气 CH_4 的降解（Lashof and Ahuja 1990）。CO 在大气化学组成中起着重要的作用，调控着对流层臭氧水平（第 3 章）。南美洲和非洲热带地区大气中的高浓度臭氧与林火排放的 CO 量相关（图 3.9），CO 与羟基自由基反应生成臭氧。约 2%的陆地净初级生产量以 CO 或可在大气中氧化成 CO 的挥发性碳水化合物损失（见第 5 章）。

11.6 碳循环和氧循环的耦合

即使在没有生命的地球，水光解产生少量的 O_2，这在火星等其他行星上发生（第 2 章）。在地球历史早期，多达 35%的地幔排气排放的水经光解损失（第 10 章）。这一过程现在被低温和平流层的臭氧层所抑制，减少了与紫外线反应的水汽量。在地球地质年代，大气 O_2 大量出现始于 24 亿年前、自养光合生物出现之后。当 O_2 年产量超过其与地壳矿物反应量时，O_2 开始积累逐渐达到今日的水平。

当前大气 O_2 库只是地质年代 O_2 总生成量的一小部分，大多数损失的 O_2 被铁和硫氧化过程所消耗（图 2.8）。在化学计量学上，地球地质年代 O_2 总净产量被地壳储藏还原态有机碳（1.56 × 10^{22} g C）和沉积黄铁矿（4.97 × 10^{21} g S，表 13.1）所平衡。现在，地球大气 O_2 浓度则决定于沉积物埋藏的有机碳和经地质抬升成陆的古沉积岩风化间的平衡（Petsch et al. 2001）。在大量有机沉积物被掩埋时，大气 O_2 累积得最快（Des Marais et al. 1992，France-Lanord and Derry 1997）。

现在，沉积岩的地质抬升和风化作用使 0.1 × 10^{15}~0.2 × 10^{15} g C·yr^{-1} 有机碳被氧化（Di-Giovanni et al. 2002，图 11.9）。露头沉积岩中大多数有机质是易分解的（Schillawski and Petsch 2008，Galy et al. 2008）。例如，美国肯塔基州 3.65 亿年页岩风化时，降解其有机质的微生物生物量几乎全部来源于页岩（Petsch et al. 2001）。

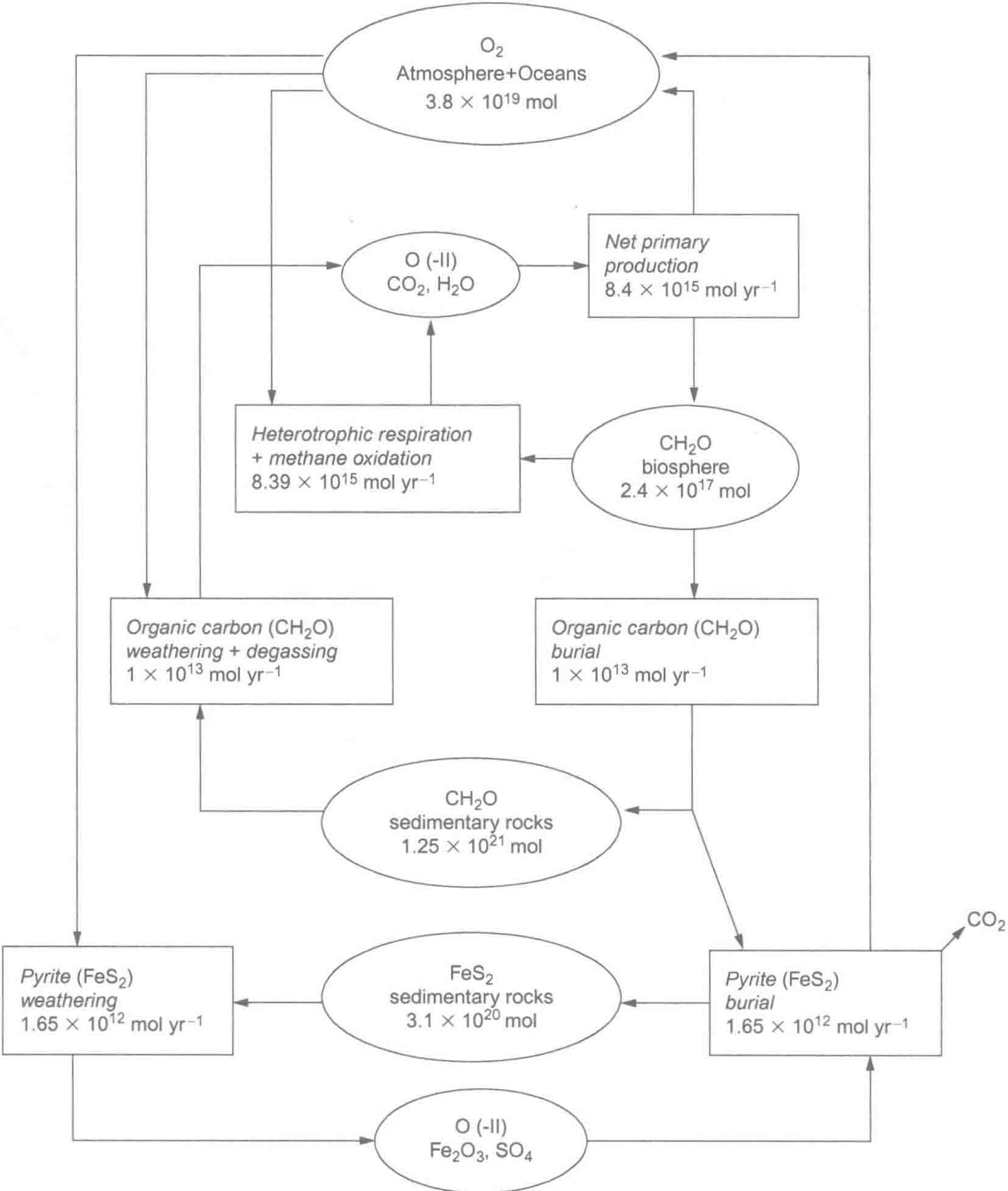


图 11.9　全球碳循环和氧循环耦合。椭圆代表 O_2 库的估值或可被 O_2 氧化还原分子的当量，方框表示 O_2 或还原分子通量（$mol{\cdot}yr^{-1}$）。

来源：修改自 Lenton（2001）。

图中文字：Atmosphere+Oceans：大气+海洋；Net primary production：净初级生产量；Heterotrophic respiration + methane oxidation：异养呼吸作用+甲烷氧化作用；biosphere：生物圈；Organic carbon weathering+degassing：有机碳风化+排气作用；Organic carbon burial：有机碳埋藏；sedimentary rocks：沉积岩；Pyrite weathering：黄铁矿风化；Pyrite burial：黄铁矿埋藏。

对于大气 O_2 浓度历史变化的证据较少，但地球化学模型模拟表明过去 5 亿年中的 O_2 浓度变化幅度约为 15%~35%（Berner and Canfield 1989，Berner 2001）。大气 O_2 浓度峰值应出现在石炭纪和二叠纪，当时有大量的有机质掩埋在沉积物中（Berner et al. 2000，图 11.4）。高浓度 O_2 将剧烈影响大多数生物的生理、形态和进化进程（Graham et al. 1995）。

在高 O_2 浓度时期，已知巨型昆虫非常常见（Harrison et al. 2010）。幸运的是，在整个地质年代大气 O_2 库得到很好的缓冲，这是因为 O_2 浓度增加使得海洋沉积物好氧呼吸的面积和深度扩大，导致更多的 O_2 消耗和有机碳储量下降（第 7 章和第 9 章）。高浓度 O_2 导致光呼吸作用增强，从而降低光合效率（Tolbert et al. 1995，第 5 章）。沉积木炭的地质记录表明，高浓度 O_2 使林火发生频率增加（Scott and Glasspool 2006），并抑制岩石风化时磷的释放（Lenton 2001）。最后，海水溶解 O_2 提高促进海洋沉积物含铁矿物对磷的吸附，进而降低了海洋养分水平和 NPP（Van Cappellen and Ingall 1996）。碳、氧、磷循环的交互作用缓冲了地球大气层 O_2 浓度。与地质抬升和岩石风化不同，这些过程直接影响地球 O_2 浓度。

如碳循环，现代氧循环由一系列比慢周转小通量地质循环快得多的高年通量循环组成（Walker 1980）。目前大气 O_2 库处于光合作用产 O_2 和呼吸作用（火灾）消耗 O_2 间的动态平衡中（图 11.9）。由光合作用和呼吸作用平衡引起的大气 O_2 浓度（背景均值为 20.946%）年际波动幅度约为±0.0020%（Keeling and Shertz 1992）。大气 O_2 平均滞留时间约为 4000 年，远小于仅考虑 O_2 和地壳发生反应的滞留时间（约 1 亿年，图 11.9）。

监测大气 O_2 浓度变化可以验证陆地和海洋生物圈吸收 CO_2 估值（Bender et al. 1998）。陆地光合作用产生 O_2 和消耗 CO_2 是等摩尔的，当生物量或化石燃料燃烧时两者相反但亦等摩尔。与此相反的是，海洋吸收 CO_2 主要受亨利定理驱动，不会引起显著的 O_2 通量进入大气；海洋光合作用产生的 O_2 溶解在海水中，被其有机物降解所消耗。因此，随着化石燃料燃烧，大气 CO_2 摩尔浓度的升高速率慢于大气 O_2 摩尔浓度的下降速率，其差异为海洋 CO_2 溶解量。

Keeling 和 Shertz（1992）提出这一方法，通过精确测定大气 O_2 变化，证实全球海洋碳汇约为 1.7×10^{15} g C，20 世纪 90 年代陆地生物圈净碳汇约为 1.0×10^{15} g C（Bender et al. 2005，表 11.1）。这一陆地净碳库累积量相对较新，该方法显示 20 世纪 80 年代陆地碳累积量相对较小（Langenfelds et al. 1999，Battle et al. 2000，Bopp et al. 2002）。海洋吸收 CO_2 引起酸化，预期将超过去 3 亿年的沉积记录（Honisch et al. 2012）。

测定大气 O_2 同位素（$\delta^{18}O$）组成也可以帮助我们在一定范围内估算大气 CO_2 收支。光合作用不能区别水中的氧同位素而分馏，故其产生的 O_2 具有同位素组成，可以区别海水或植物生长地的土壤水分。呼吸作用对氧同位素具有分馏效应，$^{16}O_2$ 比 $^{18}O_2$ 优先利用，因此，$^{18}O_2$ 在大气中富集，被称为 Dole 效应（Luz and Barkan 2011）。大气 O_2 的 $\delta^{18}O$ 丰度（+23.5‰）表明陆地总初级生产量必定＞170×10^{15} g C·yr^{-1}，海洋约为 140×10^{15} g C·yr^{-1}（Bender et al. 1994）①。假定净初级生产量是总初级生产量的一半，这些估值表明 NPP 值似乎应该比我们单独估算的全球陆地（表 5.3，Beer et al. 2010）和海洋（表 9.2）栖息地的 NPP 要高。尽管如此，这些估值提供了 NPP 的上限，有助于限制我们对全球碳循环的估算（图 11.1）。

氧循环和其他的生物地球化学循环直接相连。例如，假定 NO_3 为陆地植物吸收氮量的一半（约 1200×10^{12} g）和约 10%的海洋氮通量（8000×10^{12} g，图 9.21），那么每年大约 2%的光合作用产生 O_2 被用于硝化作用来氧化 NH_4^+（Ciais et al. 2007）。

① 这一计算是基于具有土壤或海水 O_2 同位素特征（即 $\delta^{18}O = 0$）的 GPP 总量，是在呼吸作用喜轻质量同位素偏好条件下，大气 $\delta^{18}O$ 丰度保持稳定的重要因素。

沉积黄铁矿的形成和氧化作用通过硫酸盐还原过程也影响大气 O_2 浓度。氧化 1mol 黄铁矿硫需消耗约 2mol 的大气 O_2［式（9.2）］。现今，海洋沉积物每年埋藏黄铁矿约贡献了 20%的大气 O_2 量（第 9 章）。

淡水沉积物产甲烷作用向大气输送 CH_4，在大气中被氧化（Henrichs and Reeburgh 1987）。大气 CH_4 氧化作用约消耗 1%的大气 O_2 年总消耗量，假如没有产甲烷作用，淡水沉积物埋藏的有机碳量可能更大，同时大气 O_2 含量也会略高。因此，产甲烷作用对大气 O_2 浓度的调节为负反馈作用（Watson et al. 1978，Kump and Garrels 1986）。

探究是地球碳循环驱动了氧循环，还是氧循环驱动了碳循环，应是一个有趣的议题。从整个地质年代来看，这个答案是明显的：邻近星球提供了足够的证据表明 O_2 来自于生命。但是现在，碳和氧循环密不可分地连接在一起，真核生物（包括人类）的代谢作用依赖于还原态有机分子与 O_2 之间的电子流。

11.7　小　　结

人类收获约 20%的全球陆地有机碳产量（即 NPP，ImHoff et al. 2007，Haberl et al. 2007）。在许多地区我们破坏了陆地植被，在另外地区我们又种植高产作物和林地，日益升高的大气 CO_2 浓度和氮沉降也许提高了 NPP。当前，人类似乎在陆地生态系统创造了一个净碳汇，减缓了化石燃料燃烧导致大气 CO_2 浓度升高（表 11.1）。通过使用化石燃料，人类获得额外的能源来驱动整个现代社会，包括养活我们的农业系统。Duke（2003）估算了我们每年燃烧的有机质相当于地质年代埋藏的 400 年初级生产量。化石燃料的加速使用注定引起历时 8000 年人类社会历史相对稳定的地球环境的巨大改变。

推荐阅读

Archer, D. 2010. *The Global Carbon Cycle*. Princeton University Press.

Field, C.B., and M.R. Raupach (Eds.). 2004. *The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World*. Island Press.

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M.M.B. Tignor, H.L. Miller, and Z. Chen. 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press.

习题

11.1 怎样比较人类每年从地壳开采化石碳（以 g 为单位）与自然界通过水和风的化学及机械作用（第 4 章）剥蚀陆地的差异？

11.2 假设木材密度是 $0.8g \cdot cm^{-3}$，含碳量约为总质量的 50%，那么多大体积的木材含有 10^{15}g 碳？

11.3 计算全球人类生物量碳库，合理假设人体质量和全球人口数量进行估算。

11.4 每个 CH_4 分子的地球温室效应的贡献相当于 1 个 CO_2 分子的 25 倍。如果我们想防止全球变暖，并且消除了所有人为 CH_4 大气排放，那么相对于消减 CO_2 排放，什么效果最佳（表 11.2）？

CHAPTER 12

第 12 章　全球氮和磷循环

提　纲

12.1 引　言

氮和磷的可利用性决定了生态系统功能和地球生物地球化学循环的许多方面。氮通常限制了陆地和海洋生态系统净初级生产力（第 6 章和第 9 章）。在活生物组织中，氮是催化生物化学反应酶构成必不可少的元素，在反应中碳被还原（如光合作用）或被氧化（如呼吸作用）。几乎所有生物量氮同化过程都先以胺（—NH_2）被结合，进一步转化成五碳糖酮戊二酸，将碳和氮循环在细胞生物化学反应水平联结起来（Williams 1996）。磷是脱氧核糖核酸（DNA）、腺苷三磷酸（ATP）及细胞膜磷脂脂肪酸分子所必需的元素。植物组织的氮磷比（约 16）与细胞原生质中蛋白质和核糖核酸（RNA）比例基本一致（Loladze and Elser 2011）。在整个地质时期，氮和磷可利用性及其相对丰度的变化调控着生物圈大小与活力。

由于氮价态可在–3（NH_3）～+5（NO_3^-）间变换，使大量氮生物化学转变成为可能。一系列微生物能利用氮价态间变化产生的电位和氧化还原电位变化所释放的能量维持其生命过程（Rosswall 1982）。这些微生物反应共同驱动着氮循环（图 12.1）。相反，无论在土壤或生物化学反应中，磷基本上都以磷氧结合态存在（如 PO_4^{3-}）。绝大多数新陈代谢反应都伴随着磷酸根和各种有机分子间高能键的合成或分解，但这些反应中磷原子均以+5 价存在。

地表最丰富的氮形态为 N_2，是最不活跃氮形态。固氮作用将大气 N_2 转变成一种活

性氮（“固定的”或者“不固定”；第 3 章），可被生物利用。在缺氮生境中固氮生物大量存在，它们的活动有效地增加了生境中氮的可利用性［式（2.10）］。与此同时，反硝化细菌通过反硝化作用将活性氮以 N_2 返回大气［式（2.20）］，降低地球生物可利用氮总量。

地壳岩石是主要的磷库，经风化作用使磷可被生物圈利用。在缺磷生境中，陆地植物生长促进岩石风化作用（第 4 章），然而在多数情况下岩石含磷量相对较低。可溶性磷与其他矿物的反应将降低土壤或者海水中磷的生物有效性（图 4.10）。因此，在大多数的生境中（包括陆地和海洋）磷的可利用性决定于有机磷降解作用（图 6.19）。磷的“生物”地球化学循环短暂保留和再利用持续不断地从岩石风化作用向海洋沉积物输送的磷流。全球磷循环只有当沉积岩抬升出海平面并再次风化时才得以闭合。

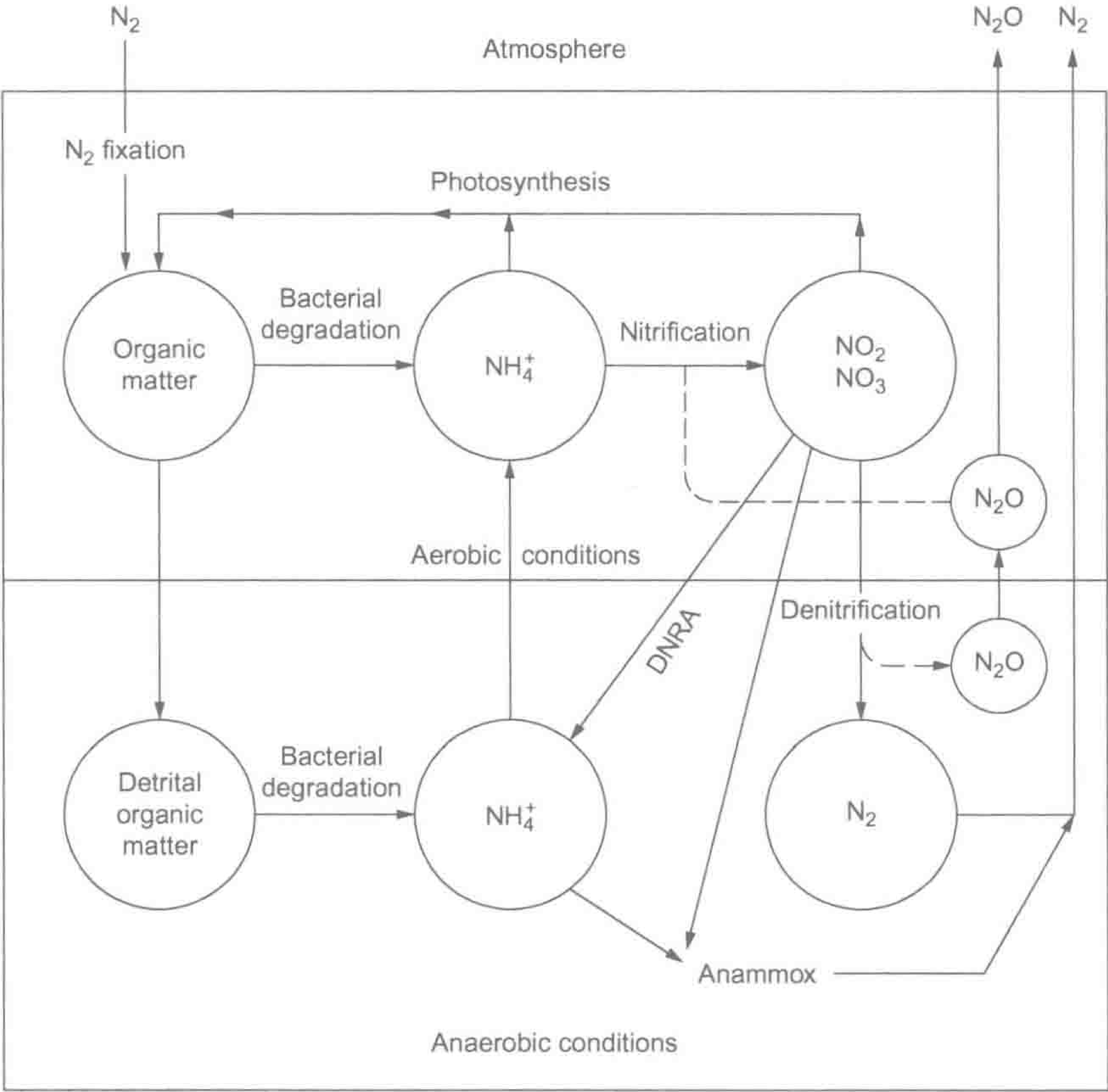


图 12.1　氮循环的微生物过程（DNRA=硝酸根异化还原作用）。

来源：Wollast（1981）

图中文字：Atmosphere：大气；N_2 fixation：固氮作用；Photosynthesis：光合作用；Organic matter：有机质；Bacterial degradation：细菌降解；Nitrification：硝化作用；Aerobic conditions：好氧条件；Detrital organic matter：有机质碎屑；Denitrification：反硝化作用；Anammox：厌氧氨氧化；Anaerobic condition：厌氧条件。

土壤肥力决定于其氮和磷的供应，因此，人类为提高作物产量向土壤添加了大量的氮磷。如今肥料产量已超过了地表氮和磷供应量的两倍，改变了氮和磷的生物地球化学循环，并导致施肥农田下风向及下游生态系统中氮和磷富集。

在本章中，我们探讨全球氮和磷循环已有认知。我们尝试平衡全球陆地与海洋的氮

和磷收支。对于氮，在整个地质时期，固氮作用和反硝化作用的平衡决定了生物圈氮有效性和全球氮循环。N_2O（氧化亚氮）是硝化作用和反硝化作用的副产物，同时是温室气体和大气平流层臭氧破坏者（第 3 章）。根据 N_2O 来源的现有认知，我们提供大气 N_2O 收支平衡。

12.2 全球氮循环

12.2.1 陆地

图 12.2 所示全球氮循环诠释了大气、陆地和海洋之间氮的链接。大气层是最大的氮库（3.9×10^{21} g N；表 3.1）。陆地生物量（3.8×10^{15} g N）[①]和土壤有机质（95×10^{21}~140×10^{21} g N；1m 深表层土壤，Post et al. 1985，Batjes et al. 1996）的含氮量相对较少。陆地生物量和土壤有机质的平均 C/N 比值分别为 160 和 12。在任何时间，土壤无机氮（NH_4^+和 NO_3^-）

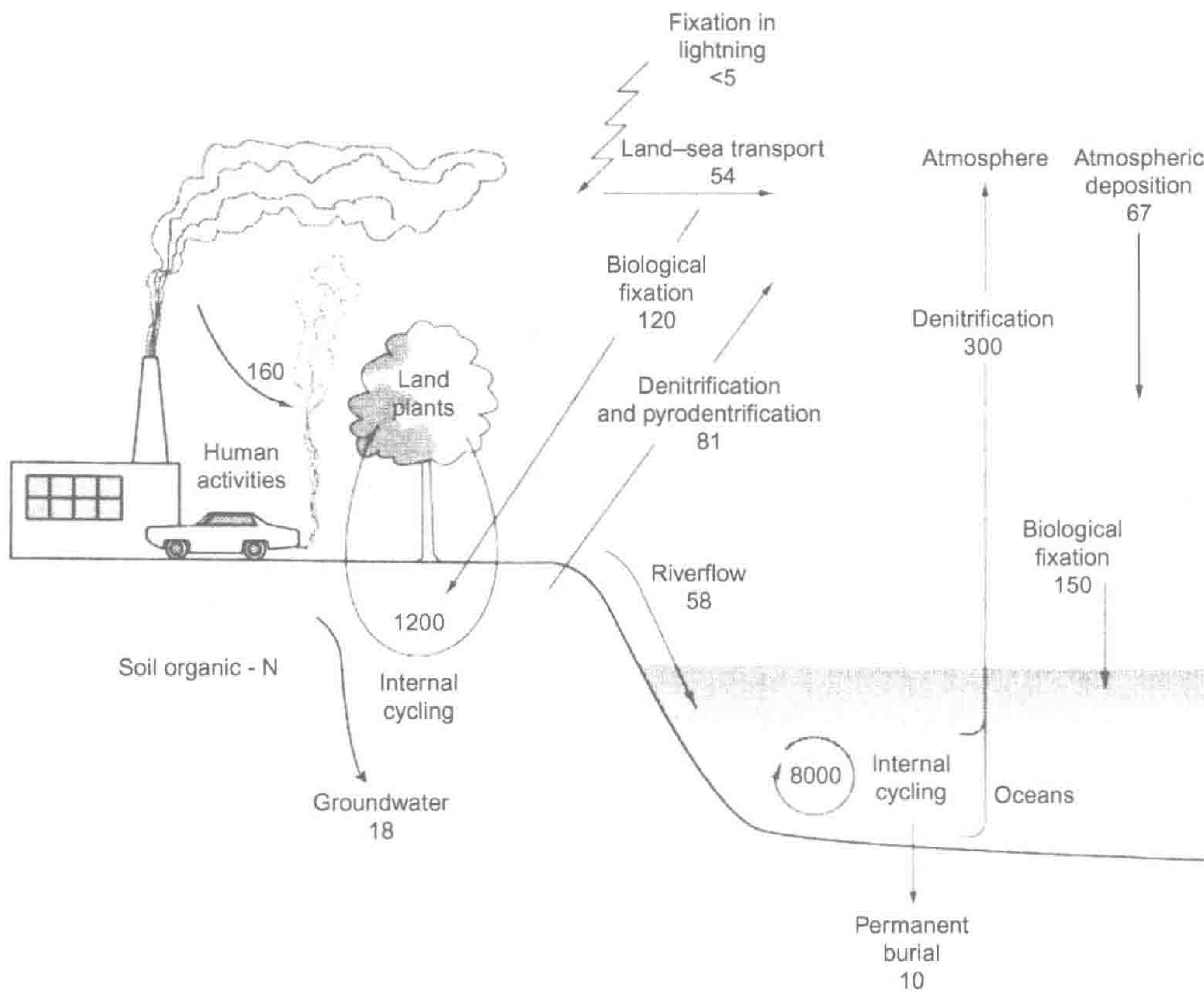


图 12.2　全球氮循环（通量单位：10^{12} g N·yr^{-1}，数据与文中一致，参考表 12.3）。

图中文字：Fixation in lightning：闪电固氮作用；Land-sea transport：海陆运输；Atmosphere：大气；Atmospheric deposition：大气沉降；Biological fixation：生物固氮作用；Denitrification：反硝化作用；Pyrodentrification：火烧成反硝化作用；human activities：人类活动；Land plants：陆地植物；River flow：河流流量；Soil organic-N：土壤有机氮；internal cycling：内循环；Oceans：海洋；Groundwater：地下水；Permanent burial：永久埋藏。

① 这一数值源自陆地生物总碳量（约 600×10^{15} g C，表 5.3）和森林生物量 C/N 比值（160）（表 6.4）。基于生物量碳库估算，高估植被氮库需要较低的生物量 C/N 比值，但这不可能。

库非常小。虽然土壤氮库的年通量很大，由于生物快速吸收无机氮，使土壤中仅有很少量的氮以无机态存在（第 6 章）①。由于土壤氮多以有机态存在，多数情况下，土壤有机质含量是很好的总氮量预测指标（Glendining et al. 2011）。

大气 N_2 分子对大多数生物来说是无法利用的，这是由于 N_2 分子高强度的三键使其具有惰性②。生物圈中可利用的氮均源于固氮作用，包括闪电固氮和一些特殊微生物将 N_2 转化成为活性氮的生物固氮作用（第 6 章）。闪电产生的瞬时高温高压条件使 N_2 和 O_2 形成氮氧化合物（NO_x），但这种闪电固氮作用产生的活性氮量相对很少。最新估算是全球每年闪电固氮量在 2×10^{12}~6×10^{12} g N 之间（Borucki and Chameides. 1984，Kumar et al. 1995b，Ridley et al. 1996，Levy et al. 1996，Nesbitt et al. 2000，Martin et al. 2007，Schumann and Huntrieser 2007），而根据工业革命前全球大气氮氧化物（NO_x）年沉降量估算，闪电固氮量不会大于 12×10^{12} g N·yr^{-1}（Galloway et al. 2004）。假设闪电固氮作用在陆地和海洋均匀分布，陆地接收的闪电固氮作用活性氮沉降量的合理估值为 2×10^{12} g N·yr^{-1}。现今陆地接收约 25×10^{12} g N·yr^{-1} 的氮氧化物沉降，这是由于土壤、生物质燃烧和人类活动排放 NO_x（表 12.1）。

表 12.1　大气氮氧化物（NO_x）全球收支（单位：以 NO 计，$\times 10^{12}$ g N）

过程	年通量	参考来源
源		
化石燃料燃烧	25	Galloway et al. 2004
土壤净释放	12	Ganzeveld et al. 2002（总通量约为 21 Tg N·yr^{-1}，Davidson and Kingerlee 1997）
生物质燃烧	9.6	Andreae and Merlet 2001；Kaiser et al. 2012（9.8 Tg N·yr^{-1}，Mieville et al. 2010）
闪电	5	见正文参考文献
氨氧化作用	1	见表 12.2（Warneck 2000）
航空器	0.4	Prather et al. 1995
平流层输送	0.6	总 NO_y（Prather et al. 1995）
总源	53.6	卫星测定值为 37 Tg N·yr^{-1}（Martin et al. 2003）（46 Tg N·yr^{-1}，Galloway et al. 2004）
库		
陆地沉降	24.8	Galloway et al. 2004
海洋沉降	23.8	Duce et al. 2008，Dentener et al. 2006
总库	47.8	

生物固氮作用是在一些微生物参与下进行的，包括自由生活在湖泊、土壤和沉积物中的游离固氮微生物或者与植物根系形成的共生体（第 6 章）。在大规模人类活动之前，陆地生物固氮总量可能为 60×10^{12}~195×10^{12} g N·yr^{-1}（Cleveland et al. 1999，Vitousek et al. 2013）。现代自然生态系统和农业生态系统的生物固氮速率约为 120×10^{12}~180×10^{12} g N·yr^{-1}（Burns and Hardy 1975，Wang and Houlton 2009）。由于自然土地被农用，农业生态系统固氮作用取代（或超过）因自然土地丧失而损失的固氮作用（Galloway et al. 2004）。农业生态系统固氮能力估计高达 50×10^{12}~70×10^{12} g N·yr^{-1}，或

① 典型沙漠土壤 C/N 比值非常低（Post et al. 1985）。沙漠土壤生物活动受限制，大量硝态氮可在植物根层下土壤剖面中累积，全球累积量可达到 3×10^{15}~15×10^{15} g N（walvoord et al. 2003）。

② N_2 平均键能为 226 kcal·mol^{-1}，而 N-H 键为 93、N-C 键为 70、N-O 键为 48（Davies 1972）。

者接近于陆地固氮总量的一半（Herridge et al. 2008；或估值为 21×10^{12}g $N \cdot yr^{-1}$，Liu et al. 2010）。

根据上述估算，陆地固氮量相当于每公顷地球陆地表面固氮约 10 kg $N \cdot yr^{-1}$。众多研究表明，土壤游离固氮细菌的年固氮量约为 1~5kg N $hm^{-2} \cdot yr^{-1}$（第 6 章）。以 3 kg $N \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$ 年固氮量乘以全球陆地面积估算，非共生固氮作用贡献了约 1/3 全球生物固氮量。剩余生物固氮量被认为来自与高等植物共生的固氮作用。但是，自然生态系统固氮通量并不是均匀分布的，最高固氮量主要发生在热带森林和受干扰或具有连续植被的区域（Vitousek and Howarth 1991）。无论如何，生物固氮作用较闪电非生物固氮作用对氮固定贡献大。地球上生命和固氮作用的进化极大地推动了生物地球化学循环中氮的周转。如将所有固氮作用作为唯一氮源，氮在陆地生物圈的平均滞留时间将近 700 年（即库/输入比）。即便将每年约 20×10^{12} g N 来自沉积岩和变质岩化学风化作用的氮考虑在内，氮的平均滞留时间也不会显著改变（Holloway and Dahlgren 2002，Houlton，私人交流，2011）。

假设陆地净初级生产力估算为 60×10^{15} g $C \cdot yr^{-1}$ 是相对可行的，并且净初级生产物 C/N 比值约为 50，因此，陆地植物生长每年约需氮 1200×10^{12}g N（第 6 章）[①]。可见，固氮作用仅仅每年向陆地植物提供其 15%的需氮量。所需氮量的剩余部分主要从内部循环和土壤凋落物的降解来满足（第 6 章）。考虑输入植物凋落物在土壤周转，土壤有机质中氮的平均滞留时间大于 100 年。因此，这一氮平均滞留时间远大于碳在陆地植被（5 年）和土壤碳库（25 年）的平均滞留时间（第 5 章）。

人类活动对全球氮循环具有剧烈影响。除了种植固氮作物，人类还通过哈伯博斯制氨法（Haber process）制造氮肥，即：



$$3CH_4+6H_2O \longrightarrow 3CO_2+12H_2 \quad (12.1)$$



$$4N_2+12H_2 \longrightarrow 8NH_3 \quad (12.2)$$

其中，天然气燃烧生成氢气，在高温高压下 H_2 与 N_2 结合生成氨（Smil 2001）。工业化合成活性氮每年向农业和工业供应超过 136×10^{12} g[②]，基本上与陆地自然固氮量相当。

每年农业土壤氮肥施用量中，有近一半的量被释放到大气中或随径流进入水体而损失（Erisman et al. 2007）。部分 NH_3 直接从农田土壤挥发损失（图 6.14），另一部分通过饲料作物喂养的家畜排放粪便而间接损失（表 12.2）。农业土壤损失进入大气的 NH_3 可转移沉降到相邻自然生态系统，进入氮生物地球化学循环（Draaijers et al. 1989，Hesterberg et al. 1996）。

化石燃料燃烧每年排放约 25×10^{12} g 固定氮（NO_x）（Galloway et al. 2004）。一部分氮来源于石油中的有机氮，是生物圈固定氮的新来源；如没有人类活动，这些有机氮将一直保留在地壳中。NO_x 也可在化石燃料燃烧过程中（如汽车和燃煤电厂）由 N_2 和 O_2 直接合成（Bowman 1992，Davidson et al. 1998，Marufu et al. 2004，Kim et al. 2006）。在汽车引擎燃烧后，一些 NO_x 被催化剂催化转变成 NH_3（Bhattacharyya and Das 1999，

① 初级生产力大部分为短寿命组织，其 C/N 比值远低于构成陆地生物量的木质 C/N 比值（160）。土壤年氮矿化率约为 1000×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$，与实验观测值一致，约为 1%~3%土壤氮库的年周转率（第 6 章）。Raven 等（1993）对陆地植物氮吸收量的估值为 2338×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$。最新的氮循环全球模型假设 C/N 比值为 10 时，陆地净初级生产力所吸收氮量为 6207×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$，但似乎不可能。

② Http：//minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2012-nitro.pdf.

Emmenegger et al. 2004）。由于 NO_x 和 NH_3 的大气滞留时间短［式（3.26）和表 3.5］，这一部分氮的绝大部分随降水沉降到地表，进入氮生物地球化学循环（图 12.3）。少部分 NO_x 在对流层长途传输，成为海洋氮沉降的增量（Duce et al. 2008，Kim et al. 2011），并能提高格陵兰岛降雪中 NO_3^- 水平（Fischer et al. 1998，Burkhart et al. 2006，图 12.4）。

表 12.2 大气氨全球收支

过程	年通量	参考来源
源		
家畜	18.5	Bouwman et al. 2002
野生动物	0.1	
海洋表面	8.2	
原生土壤	2.4	
农业土壤	3.6	
化肥	9.0	
生物质燃烧	7.7	Kaiser et al. 2012
人类粪便	2.6	
煤炭燃烧及工业	0.3	
汽车	0.2	Schlesinger and Hartley 1992
总源	52.6	Galloway et al.（2004），推测为 58.2 Tg N/yr
库		
陆地沉降	38.7	
海洋沉降	24	Duce et al. 2008，Dentener et al. 2006
与 OH 自由基反应	1.0	Schlesinger and Hartley 1992
总库	63.7	

注：未标注文献的数据均来自 Bouwman et al.（1997），库数据来自于 Galloway et al.（2004）。所有数值单位均以 NH_3 或 NH_4^+ 计，单位 10^{12} g $N{\cdot}yr^{-1}$（沉降输入）。

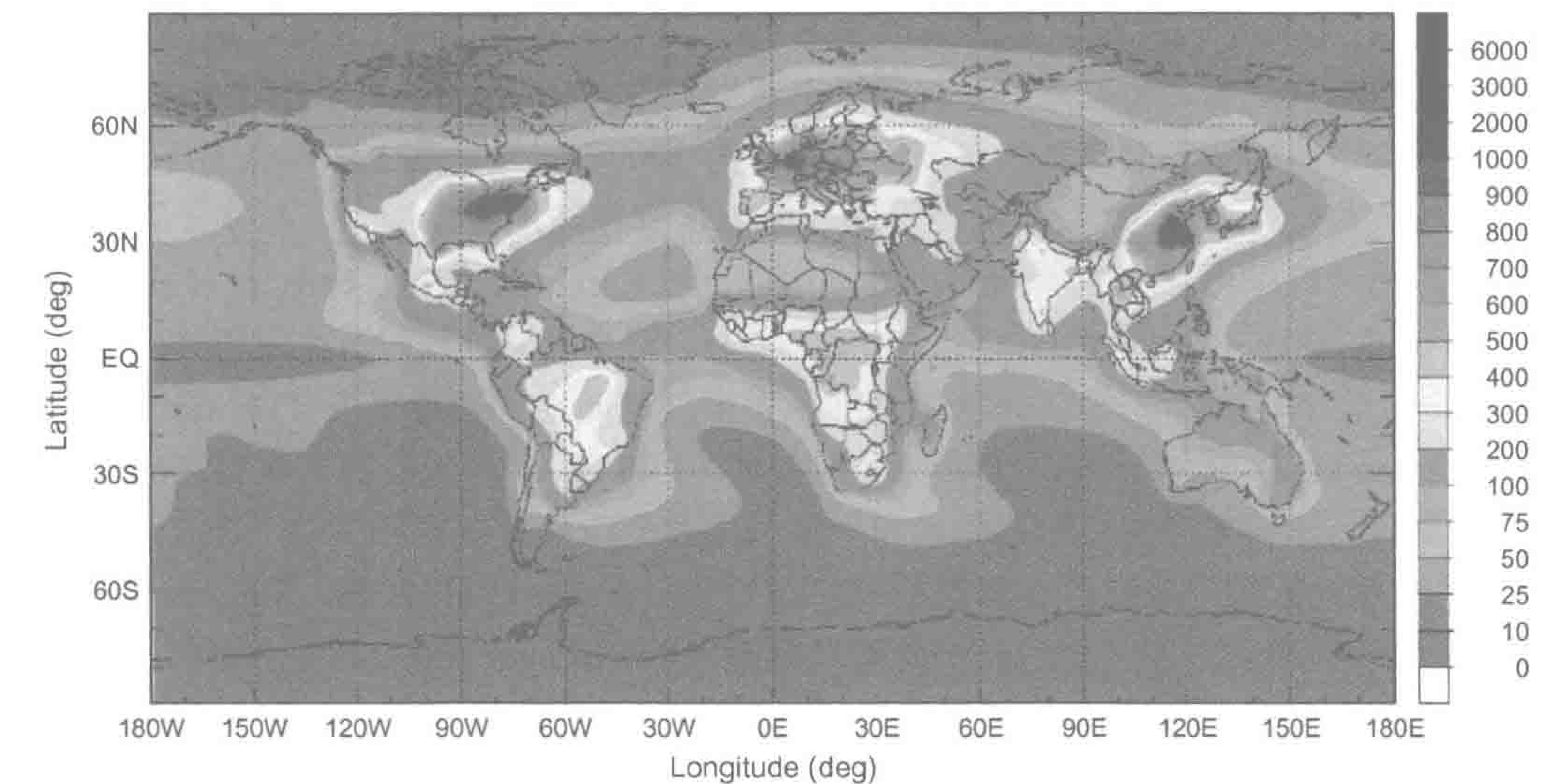


图 12.3 地表 NO_y 沉降量（单位：$mgN{\cdot}m^{-2}{\cdot}yr^{-1}$）。

来源：Dentener et al.（2006）

图中文字：Latitude：纬度；Longitude：经度。

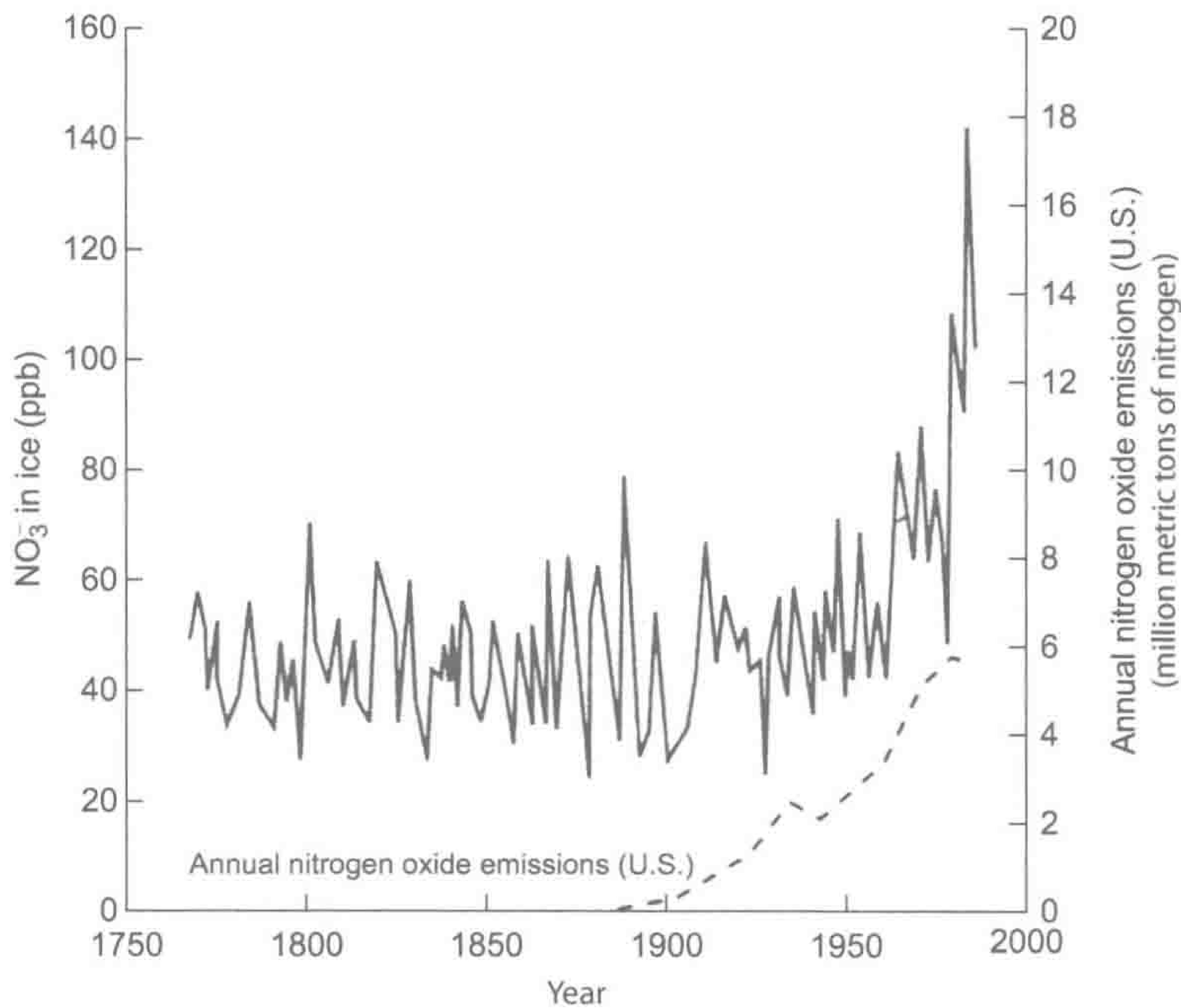


图 12.4 格陵兰冰川中硝酸根水平的 200 年变化，以及美国年化石燃料燃烧排放氧化亚氮量。
来源：Mayewski et al.（1990）
图中文字：Annual nitrogen oxide emissions：年 N_2O 释放量。

人类活动引起的氮排放最早可以追溯到约 1900 年（Hastings et al. 2009，Holtgrieve et al. 2011）。在一些区域内，大气氮沉降可促进植物生长（第 6 章），增加植被碳储量（第 11 章）。然而，一些处于人口密集区域下风向的高海拔森林由于大量氮输入（NH_4^+和 NO_3^-），引起森林退化（第 6 章）。很多研究者试图明确氮沉降“临界负荷”，即改变生态系统特征的氮沉降水平，比如增强硝化作用活性和淋失。对众多生态系统而言，当氮沉降量达到 $1kg·hm^{-2}·yr^{-1}$ 时，显著影响生态系统（Pardo et al. 2011，Liu et al. 2011）。在大气污染控制立法后，北美大气氮沉降量正逐步下降（Zbieranowski and Aherene 2011）。

大气向地球陆地表面每年输送新固定氮约为 300×10^{12} g，其中 28%来自于自然源，72%来自于人为源（表 12.3）。其中一部分氮被保留在陆地生物圈中，存在于森林和农田土壤，约占氮施用量的 30%~40%（Schindler and Knighton 1999，Fritschi et al. 2004，Stevens et al. 2005，Gardner and Drinkwater 2009）。缺少脱氮过程时，在短暂时间内陆地会形成一个巨大的氮库。约 23%沉降到陆地表面的氮随地表径流损失（Howarth 1998，van Breemen et al. 2002），尤其在洪峰时更明显（第 8 章）。流入美国密执根湖的地表径流含氮量与其流域盆地中化肥施用量和土地利用类型改变有很好相关性（Han and Allan 2011）。全球河流每年向海洋输送氮近 60×10^{12} g N（Boyer et al. 2006，Van Drecht et al. 2003），而人类活动贡献了超过一半的输送氮量（Schlesinger 2009）。

人类向陆地生物圈施用固定氮也显著提高了地下水氮浓度，尤其在众多农业地区（Spalding and Exner 1993，Rupert 2008，Kroeger and Charette 2008，Scanlon et al. 2010）。例如，美国安大略地区一奶牛场施用氮肥的最大去向是以硝酸根淋失进入地下水（Barry et al. 1993）。墓地排水中同样含有丰富的氮及其他生物化学元素（Zychowski

2012）。根据地下水年通量（12 666 $km^3 \cdot yr^{-1}$，Doll and Fiedler 2008）和美国地下水氮平均浓度（1.9 mg $N \cdot L^{-1}$，Nolan et al. 2002，Schlesinger 2009）估算，全球每年向地下水输送近 18×10^{12} g N。

表 12.3　地球陆地表面氮质量平衡

		工业革命前	人类源	总量
输入	生物固氮作用	60[a]	60[b]	120
	闪电	5	0	5
	岩石风化	20[c]	0	20
	工业固氮	0	136[d]	136
	化石燃料燃烧	0	25	25
	总量	85	221	306
归宿				
	生物圈增量	0	9	9
	土壤累积	0	48	48
	河流径流	27	31	58
	地下水	0	18	18
	反硝化作用	27[e]	17	44
	火成反硝化作用	25[f]	12	37
	海陆间大气输送[g]	6	48	54
	总量	85	183	268

注：更新自 Schlesinger（2009），美国生态学学会授权。除非有其他备注，工业革命前与人类源数值都来自 Galloway et al.（2004）。人类源氮去向来自本章。所有数据单位为 10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$。

a. Vitousek et al.（2013）

b. Herridge et al.（2008）；值为人类活动净输出。

c. B.Z. Houlton，personal communication（2011）

d. http：//minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2012-nitro.pdf

e. 平衡状态。

f. 见文中推算。

g. Duce et al.（2008）

虽然河流和地下水输出了大量的氮，但并不是陆地氮输出的主要途径。土壤（第 6 章）、湿地（第 7 章）及森林火灾（第 6 章）中反硝化或其他气态释放途径可能是重要的陆地氮损失途径。Seitzinger 等（2006）根据已有反硝化速率，粗略估计土壤每年反硝化损失氮量约 124×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$、淡水系统为 110×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$（表 12.4）。假设固氮作用和反硝化作用平衡，陆地年反硝化速率约为 100×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$，与工业革命前相当（即固氮氮量减去河流输出量，Schlesinger 2009）。大部分氮损失为 N_2，也有小部分是硝化和反硝化过程中产生 N_2O，对全球 N_2O 收支具有重要贡献。

其实，现代大气 N_2O 浓度上升反映了人类活动引起的全球反硝化作用增加（Schlesinger 2009）。假定反硝化产物（N_2+N_2O）/N_2O 比值①为 4.0、现代大气 N_2O 增加率约为 4×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$ 都来自增强的反硝化作用，那么全球反硝化作用年 N_2 释放量可

① 这一比值变化范围为 2.0（旱地土壤）~>12（湿地）（Schelsinger 2009），因此，由于人类输入所引起的反硝化作用增量范围为 8×10^{12}~68×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$。

能达到 17×10^{12} g N·yr^{-1}，这能平衡现代陆地氮收支（图 12.2）。反硝化作用使得全球土壤 ^{15}N 丰度富集（Amundson et al. 2003，Houlton and Bai 2009），尤其在热带区域反硝化速率高，同时土壤 ^{15}N 丰度亦增高（Houlton et al. 2006，Koba et al. 2012）。

表 12.4　氮反硝化作用的全球或者陆地估算

系统	反硝化作用（$\times 10^{12}$ g N·yr^{-1}）
陆地	
土壤	124（65~175）
淡水	
地下水	44（>0~138）
湖泊和水库	31（19~43）
河流	35（20~35）
小计	110（39~216）
海洋	
河口	8（3~10）
大陆架	46（>0~70）
最低含氧区	25（>0~30?）
小计	79（3~145）

来源：Seitzinger et al.（2006）

火成反硝化作用是氮气态损失的另一种形式，即生物质燃烧过程释放 NH_3、NO_x 和 N_2（第 6 章）。化石燃料的氮约 30%转化为 N_2，以此估算全球每年生物质燃烧大气释放约 37×10^{12} g N·yr^{-1} 补充 N_2（Kuhlbusch et al. 1991）。近年来，生物质燃烧量增加了约 1.5 倍（Mouillot et al. 2006），因此，这一反硝化作用从工业革命前水平每年释放增加约 25×10^{12} g N。

在平衡陆地氮循环时，我们只考虑到影响固定氮净产量及损失的过程（表 12.3）。对早期固定氮的再循环过程未被考虑。因而，生物质燃烧释放的 NH_3（表 12.2）和土壤自然释放的 NO_x 因可被降水输回陆地而被忽视。NH_3 和 NO_x 的大气滞留时间相对较短，往往以干湿沉降回到近释放源的陆地表面（第 3 章）。事实上，有研究者提出了跨景观的氮"跳房子"（hop-scotches）假设，即一个区域氮损失引起其他区域氮沉降和局地循环增强的现象。当氮最终以 N_2 重回大气时，氮循环才得以闭合。在解析大气可利用氮新来源时，我们发现人类活动对全球氮循环的所有干扰在过去 150 年中均有发生。

12.2.2　海洋

全球海洋接收来自河流输送的 60×10^{12} g N·yr^{-1} 水溶态氮（第 8 章）、生物固定约 150×10^{12} g N·yr^{-1} 和降水带来的 67×10^{12} g N·yr^{-1}（Duce et al. 2008）。降水通量中一部分 NH_4^+来自海洋 NH_3 挥发（Quinn et al. 2008），但约 80%海洋收获的氮沉降来自于陆地人类活动（Duce et al. 2008）。此外，海洋大气沉降氮中存在显著的有机氮组成（Cornell et al. 2003）。人类活动在大气层形成了由陆地向海洋输送的巨大氮通量。

如我们对陆地生态系统的认知一样，大部分海洋净初级生产力由水体氮再利用支撑（表 9.3）。大气氮沉降对无机氮库贡献很小，但对深远海地区影响巨大。河流输送的氮

对近海和河口至关重要。径流过量氮输入显著影响滨海生态系统的生产力，导致富营养化和缺氧（Beman et al. 2005，Goolsby et al. 2001，Kim et al. 2011）。

深海区域具有巨大的无机氮库（720×10^{15} g N）①，主要来源于下沉有机碎屑的降解作用和水溶态有机物的矿化作用。沉积物永久埋藏的有机氮量非常小，大部分输入海洋的氮最终以反硝化作用和厌氧氨氧化反应以 N_2 重新回到大气（图 9.21 和图 12.2）。太平洋东部热带区域和阿拉伯海的深层厌氧海域是反硝化作用的重要区域（第 9 章）。Seitzinger 等（2006）对近海区域海水反硝化速率达到 145×10^{12} g N·yr^{-1}。全球滨海和海洋反硝化作用每年向大气返还 270×10^{12}~400×10^{12} g N 的 N_2，由此可计算氮的海洋平均滞留时间小于 2000 年（Brandes and Devol 2002，Codispoti 2007，Bianchi et al. 2012）。

尽管上述估算具有很大的不确定性，但图 12.2 模型计算结果表明海洋是一个氮净输出系统。由于海洋气态损失总氮量大于河流和大气输入氮量，因此，海洋氮含量可能呈下降趋势（McElroy 1983，Codispoti 2007）。不少研究者认为如果缺失反硝化作用，海水将有更高的 NO_3^-浓度，而大气 N_2 浓度将更低。固氮作用和反硝化作用的平衡可能决定了各冰川周期海洋净初级生产力的高低（Ganeshram et al. 1995）。反硝化脱氮作用下低氧水域仍是固氮区域，为海洋氮循环提供了长期自我调节体系（Deutsch et al. 2007）。

12.3　全球氮循环的时间变化

由于火山喷发大量的 N 并难溶于海水，地球原始大气被认为主要由 N_2 组成（第 2 章）。早期地球地幔 N_2 脱气速率必然远大于现代。现代地幔脱气的 N_2 年通量约为 78×10^9 g N·yr^{-1}（Sano et al. 2001）~123×10^9 g N·yr^{-1}（Tajika 1998），按此速率，即使在整个地球 4.5 亿年历史中，也不可能积累到现代地表的 N_2 浓度（表 2.3）②。

生命起源前，闪电和流星冲击波在大气中形成局部的高温和高压，从而实现固氮（Mancinelli and Mckay 1988）。但其固氮速率非常低，大约只有现代固氮速率的 6%，这是由于非生物固氮速率在充满 N_2 和 CO_2 大气中要低于 N_2 和 O_2 组成的现代大气（Kasting and Walker 1981）。地球原始海洋有限的固氮作用导致 N 缺乏，促进了海洋生物固氮作用的早期进化（第 2 章）。

原始地球非生物固氮作用的最佳估算表明其对地球大气氮含量的影响有限，但为海水提供了数量虽少却极其重要的、以 NO_3^-为主的固定氮（Kasting and walker 1981，Mancinelli and McKay 1988）。火星上相似的非生物固氮作用引起其表面 NO_3^-或氰化物（HCN）的累积（Segura and Navarro-Gonzalez 2005，Manning et al. 2008）。地球极端干旱土壤亦累积 NO_3^-，但很可能来源于远处生物源（Michalski et al. 2004a）。

若仅有闪电固氮作用，大气 N_2 平均滞留时间约为 1 亿年。但生物固氮作用出现时，大气氮平均滞留时间缩短为 1400 万年。这一时间远低于地球生命历史，这也强烈表明在整个地质时期反硝化作用返还 N_2 到大气的重要性。反硝化作用使氮生物地球化学循

① 深海体积（$0.95 \times 1.335 \times 10^{12}$ g，图 10.1）× 深海 NO_3^-浓度（40 μmol NO_3·kg^{-1}，图 9.18 和图 9.27）× 氮分子质量（14 g·mol^{-1}）。

② 地幔脱气释放到地球表面的一部分氮，经沉积潜没作用重新回到地幔（760×10^9 g N·yr^{-1}，Busigny et al. 2003），现代重返地幔氮的净通量可达到 330×10^{12}~960×10^{12} g N·yr^{-1}（Goldblatt et al. 2009，Busigny et al. 2011）。因此，地球表面氮库每年随氮潜没作用进入地幔而逐渐降低。

环闭合，同时也表明生物圈氮供给的短缺。如没有反硝化作用存在，地球大多数氮将以 NO_3^-存在于海水中，海洋将呈强酸性（Sillén 1966）。

反硝化作用很可能晚于其他主要新陈代谢途径；反硝化细菌是兼性厌氧的，在厌氧条件下由简单异养呼吸转变为 NO_3^-呼吸（Broda 1975，Betlach 1982）。反硝化酶对低氧环境具有一定的耐性，允许硝化细菌在氧化还原电位变化的环境中存在（Bonin et al. 1989，Mckenney et al. 1994，Carter et al. 1995）。地质记录为反硝化作用起源提供了一些深入认知。作为反硝化作用表征的沉积岩 ^{15}N 富集现象发现于 27 亿年前，远迟于产氧光合作用起源（Beaumont and Robert 1999，Godfrey and Falkowski 2009，Thomazo et al. 2011）。

需要氧作为反应物意味着硝化作用出现在光合作用和富氧大气形成之后［式（2.17）和式（2.18）］。一些原始硝化生物为古细菌，在很多土壤中均有发现（Leininger et al. 2006）。现今反硝化作用速率受其反应底物 NO_3^-供应——硝化作用速率的控制［式（2.20）；图 6.13］。氮循环（图 12.1）的主要微生物反应至少在 20 亿年前就已全部存在。

由于 NO_3^-完全可溶，整个地质时期海水 NO_3^-浓度变化没有可靠的记录。只有有机氮沉降变化被沉积物记录。Altabet 和 Curry（1989）指出沉积物有孔虫的 $^{15}N/^{14}N$ 比值记录对重建海洋氮化学历史十分有用。当高强度反硝化作用去除海水 NO_3^-，使得残留 NO_3^-库 ^{15}N 富集时，沉积有机物的氮同位素比值升高（Altabet et al. 1995，Ganeshram et al. 1995）。

假设海洋氮循环是一稳定态，一个固定氮原子的海洋平均滞留时间小于 2000 年。在这一滞留时间中，氮原子将在深海中进行多次旅行，每次历时 200~500 年（第 9 章）。因为氮周转时间远大于海水混合时间，深海水中 NO_3^-分布相对比较均匀。海洋氮收支呈不稳定的状态，现代海洋反硝化作用速率的估算超过了已知氮输入（图 12.2）。McElroy（1983）认为，在 20 000 年前大陆冰川期海洋曾有大量氮输入，至今仍在该次大量氮输入的恢复中（Christensen et al. 1987）。这个结论与最近一次冰川时期海洋高净初级生产力的沉积证据相一致（Broecker 1982），也与低反硝化速率的冰川时期海洋沉积有机质低 $^{15}N/^{14}N$ 比值相一致（Ganeshram et al. 1995，Altabet et al. 2002，Gruber and Galloway 2008）。

McElroy 的文章提醒我们在构建如图 12.2 的生物地球化学循环全球模型时，应质疑假定的稳态条件。在整个地质时期，生物地球化学功能经历了巨大的波动。氮全球分布和循环的变化可能伴随着气候变化，就像最近一次冰川晚期时 CO_2 浓度增加一样，是全球碳循环的一个不稳定时期（第 11 章）。

现在，人类活动干扰了陆地氮循环的稳态条件（Galloway et al. 2004，Liu et al. 2010）。人类已极大地加速了自然固氮速率；第二次世界大战以后，全球氮肥产量和豆科植物种植面积的大幅度提高，获得更高的农作物产量，养活着地球不断增长的人口（图 12.5）。众多研究表明，植物组织 $\delta^{15}N$ 丰度下降与近年来人为源氮输入增加相一致（Peñuelas and Filella 2001，Hastiongs et al. 2009，Hotlgrieve et al. 2011）。

陆地生态系统氮的富集，促进了硝化作用和反硝化作用，很可能与快速增加的大气 N_2O 浓度有关，影响全球气候变化（Vitousek 1994）。全球氮循环波动对人体健康（Townsend et al. 2003）、生物圈碳储量（Townsend et al. 1996）和自然界物种多样性维持（Bobbink et al. 2010，Stevens et al. 2010）具有重要意义。控制 N_2O 排放可能是降低全球

气候变化风险的最有效方法之一（Montzka et al. 2011a）。

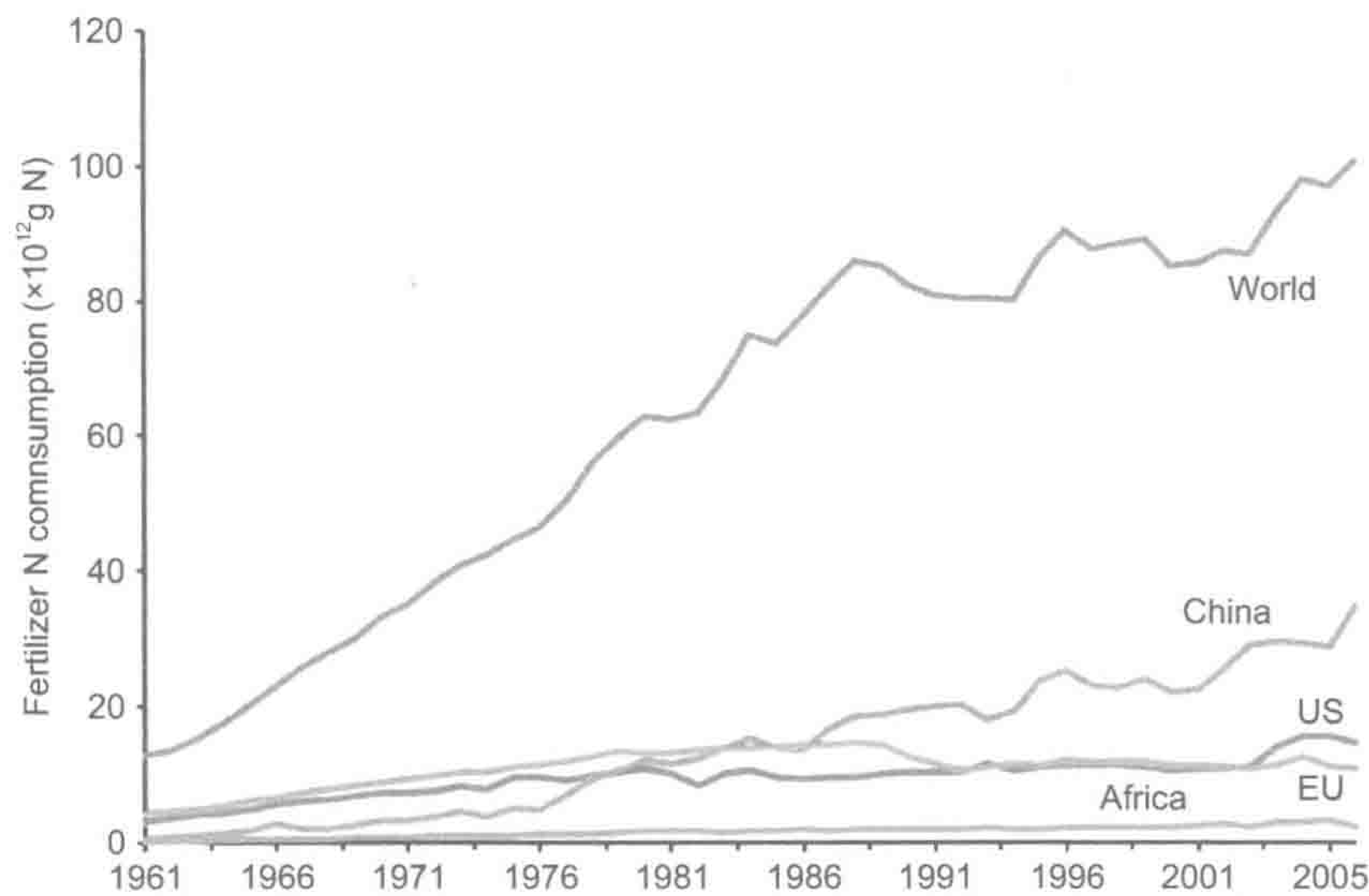


图 12.5　氮肥的历史产量。

来源：Robertson et al.（2009），Annual Review 授权使用。

图中文字：Fertilizer N consumption：氮肥的消费量。

12.4　氧 化 亚 氮

地球大气氧化亚氮（N_2O）平均浓度为 320 ppb，即全球 N_2O 库为 2.5×10^{15} g N_2O 或 1.6×10^{15} g N（表 3.1）。大气 N_2O 浓度以每年 0.3%的速度增加（IPCC 2007）。每分子 N_2O 的温室效应效率是 CO_2 分子的 300 倍，因此，现代大气 N_2O 浓度的增加对全球气候变化的潜在影响将持续到下个世纪（Shindell et al. 2009）。同时，人类排放主导的 N_2O 也是地球平流层臭氧的主要消耗者（Ravishankara et al. 2009）。

平流层分解是大气 N_2O 最大的汇［式（3.47）~式（3.49）］，每年消耗约 12.2×10^{12} g N 的 N_2O（Minschewaner et al. 1993）。大多数土壤能消耗 N_2O，但从全球尺度来说土壤是一个很小的 N_2O 汇（Chapuis-lardy et al. 2007，Syakila and Kroeze 2011）。N_2O 的大气平均滞留时间为 120 年，与观测到的全球大气 N_2O 均一浓度（320±1 ppb）相一致（Ishijiama et al. 2009，图 3.5）。大气 N_2O 浓度的季节性变化很小，高纬度北部季节性波动(±1.15 ppb）比南极（±0.29 ppb，Jiang et al. 2007，Ishijima et al. 2009）大。遗憾的是，N_2O 源估算还不确定，尤其近年来 N_2O 源发生了很大的变化（表 2.5）。

深海硝化作用使海洋成为 N_2O 源（Cohen and Gordan 1979，Oudot et al. 1990）。海洋释放的 N_2O 稳定同位素含量表明其来自海水硝化古细菌（Santoro et al. 2011）。这些 N_2O 部分在上升到海面的过程中，在低氧区可被反硝化作用所消耗（Cohen and Gordon 1978，Kim and Craig 1990）。

相对于大气，很多海区表层水 N_2O 呈过饱和水平（Walter et al. 2004b）。尤其印度洋北部海水上升区贡献了海洋向大气释放 N_2O 通量的 20%（Law and Owens 1990）。基于全球海水 N_2O 过饱和假设，计算表明海洋释放是最初全球 N_2O 估算的主要来源（Liss

and Slater 1974，Hahn 1974）。然而，大量测定结果表明海水 N_2O 过饱和是区域性的，研究者因此降低了对海洋 N_2O 产量的估算。至今最大范围调查表明，海洋每年向大气释放 N_2O 的通量约为 4×10^{12}~6×10^{12} g N（Nevison et al. 1995，Bianchi et al. 2012）。一大部分 N_2O 通量来自于滨海水体，主要源于陆地地表径流输送大量的 NO_3^-到滨海水体（Bange et al. 1996，Nevison et al. 2004，Naqvi et al. 2000）。

现在，土壤硝化和反硝化作用（第 6 章）被认为是全球最大的 N_2O 源（表 12.5）。尤其是热带土壤释放大量 N_2O（Bouwman et al. 1993，Kort et al. 2011）。热带森林开垦为农田和牧场时土壤 N_2O 释放量增加（Matson and Vitousek 1990，Keller and Reiners 1994），如果对农田和森林土壤施肥或施用有机肥将增加 N_2O 通量（第 6 章）。一般来说，约 1% 氮肥施用量会以 N_2O 释放到大气（Bouwman et al. 2002b，Lesschen et al. 2011），在过去一个世纪中土壤 N_2O 释放随着化肥施用量增加而增加（Gao et al. 2011）。假设受干扰和施肥的土壤释放 N_2O 增长量来自增强的硝化作用速率和向反硝化细菌提供更多的 NO_3^-量。全球农田土壤释放的 N_2O 年通量约为 2.2×10^{12}~2.8×10^{12} g N·yr^{-1}（Bouwman et al. 2002b，Davidson 2009），每年全部土壤释放的 N_2O 量可能小于 10×10^{12} g N（表 12.5）。在大多数生态系统中，土壤 CO_2 和 N_2O 释放是相关联的，土壤 N_2O 年通量为 13.3×10^{12} g N·yr^{-1}，这是根据当前土壤 CO_2 通量估算的（Xu et al. 2008b）。

表 12.5　全球大气氧化亚氮（N_2O）年收支（单位：以 N_2O-N 计，$\times 10^{12}$ g N·yr^{-1}）

		年通量	参考文献
自然源			
	土壤	3.4±1.3	Zhuang et al. 2012[a]
	海洋表面	6.2±3.2	Bianchi et al. 2012
	自然源总量	9.6	
人类源			
	农业土壤	2.8	Bouwman et al. 2002b[b]
	牲畜及饲养场	2.8	Davidson et al. 2009
	生物质燃烧	0.9	Kaiser et al. 2012
	工业及运输	0.8	Davidson 2009
	污水	0.2	Mosier et al. 1998
	人类源总量	7.5	
源总量		17.1	
库			
	同温层分解	12.3	Prather et al. 1995
	土壤吸收	<0.1	Syakila and Kroeze 2011
	大气存储	4.0	IPCC 2007
已知库总量		16.4	

a. 自然土壤 N_2O 通量估值也可为 6.1 Tg N·yr^{-1}（Potter et al. 1996）或 6.6 Tg N·yr^{-1}（Bouwman et al. 1995）。

b. 本表中农田土壤和家畜养殖的 N_2O 通量总和为 5.6 Tg N·yr^{-1}，与 Syakila 和 Koreze（2011）的估值（5.0 Tg N·yr^{-1}）相近。农田土壤释放的 N_2O 通量估值包括区域内受农业输入影响的下游生态系统和地下水。

肥料 NO_3^-的向下淋溶也潜在地促进地下水反硝化作用。Ronen 等（1988）认为地下水可能是大气 N_2O 非常重要的源，达到每年 1×10^{12} g N，但最近评估则显著低于这一

数值（Bottcher et al. 2011，Keuskamp et al. 2012）。另外，地表径流过量氮含量使河流和溪流成为一个重要的 N_2O 源（Beaulieu et al. 2011），这与污水处理一样（Kaplan et al. 1978，McElroy and Wang 2005）。

化石燃料或生物质燃烧释放相对较少的 N_2O 量（表 12.5），但尼龙和工业化学品的生产却产生大量 N_2O 并排放到大气中（Thiemens and Trogler 1991）。人为源 N_2O 总量已充分解释大气 N_2O 的增长速率，而自然源和人为源 N_2O 总量稍大于已知的汇（包括大气 N_2O 累积速率）（表 12.5）。

应用气体 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 估算地球大气 N_2O 全球收支存在一些困难。土壤 N_2O 通量由于反硝化微生物倾向于利用较轻同位素导致其 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 贫化（第 6 章）。相反，大气平流层向下“反流”的 N_2O 则具有较高的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 丰度，这是由于平流层 N_2O 光化学分解也对较重同位素有分馏作用（Morgan et al. 2004）。在估算对流层 N_2O 源变化时受制于其同位素组成，即决定于来自平流层 N_2O 和地表混合源 N_2O 基于权重的同位素丰度（Kim and Craig 1993）。在过去几十年中，大气 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 丰度已经降低，这与土壤释放 N_2O 到大气的量不断增加的趋势相一致[①]（Ishijima et al. 2007，Rockman and Levin 2005，Park et al. 2012）。

南极冰盖冰芯记录表明，在最近一次冰川时期大气 N_2O 含量较低（180 ppb，Leuenberger and Siegenthaler 1992，Sowers et al. 2003，Schilt et al. 2010）。在更新世晚期，大气 N_2O 浓度增加至约 265 ppb，并相对稳定地保持到工业革命前，之后逐渐增加到现在的 320 ppb（图 12.6；Flückiger et al. 2002，Sowers et al. 2003）。预测将来大气 CO_2 浓度升高、过量氮降水沉降和海水 Fe 输入增加都可能增加地球大气 N_2O 通量，将加速全

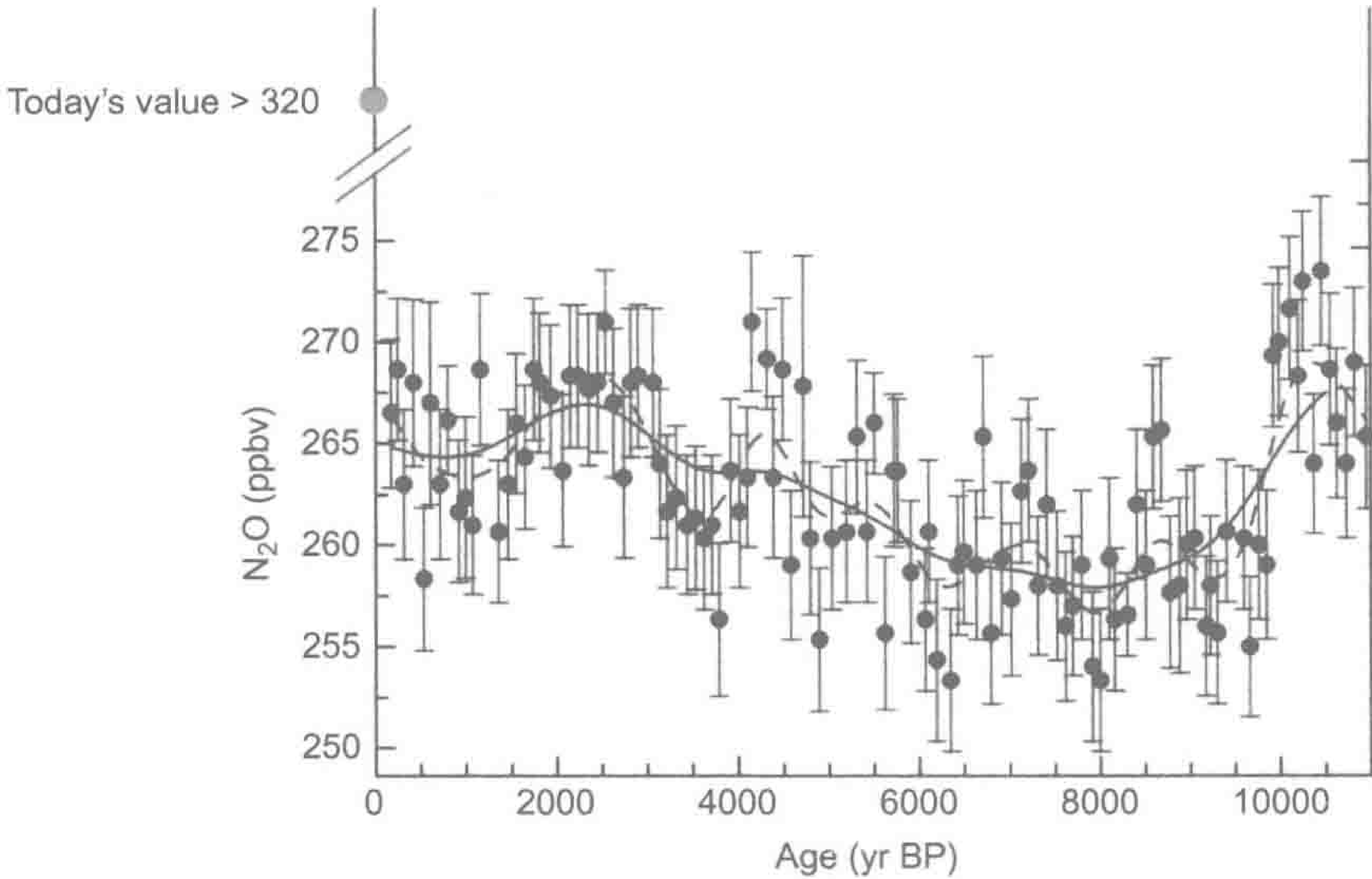


图 12.6　南极冰盖冰芯氧化亚氮浓度测定。

来源：Flückiger et al.（2002）

图中文字：Today's value：现今浓度。

① N_2O 是一线性分子（NNO）。分析其中间位置（alpha）和末端位置的氮原子同位素组成，可以很好地区分 N_2O 的不同来源，包括硝化作用和反硝化作用对 N_2O 通量的贡献（Yoshida and Toyoda 2000，Sutka et al. 2006，Koba et al. 2009，Toyoda et al. 2011，Snider et al. 2012）。

球变暖（Kammann et al. 2008，Liu and Greaver 2009，Law and Ling 2001，Van Groenigen et al. 2012）。事实上，土壤 N_2O 释放量的增加可能为化肥施用所带来生物燃料作物增产和土壤碳扣留等收益所抵消（Adler et al. 2007，Melillo et al. 2009）。

12.5 全球磷循环

全球磷循环区别于其他主要元素生物地球化学循环的特别之处是没有气体组成（图 12.7）。除非在特定局地条件下，大多数土壤因氧化还原电位太高不利于磷化氢气体（PH_3）的生成（Bartlett 1986）。PH_3 释放曾被报道，包括匈牙利污水处理池（Dévai 1988）、美国路易斯安那州和佛罗里达州沼泽（Dévai and Delaune 1995），以及中国一个湖泊（Geng et al. 2005）。大西洋和太平洋上空大气也发现有 PH_3 存在，可能是含 P 土壤尘埃受闪电电击所致（Glindemann et al. 2003，Zhu et al. 2007）。全球 PH_3 通量可能小于 0.04×10^{12} g P·yr^{-1}（Gassmann and Glindemann 1993）。

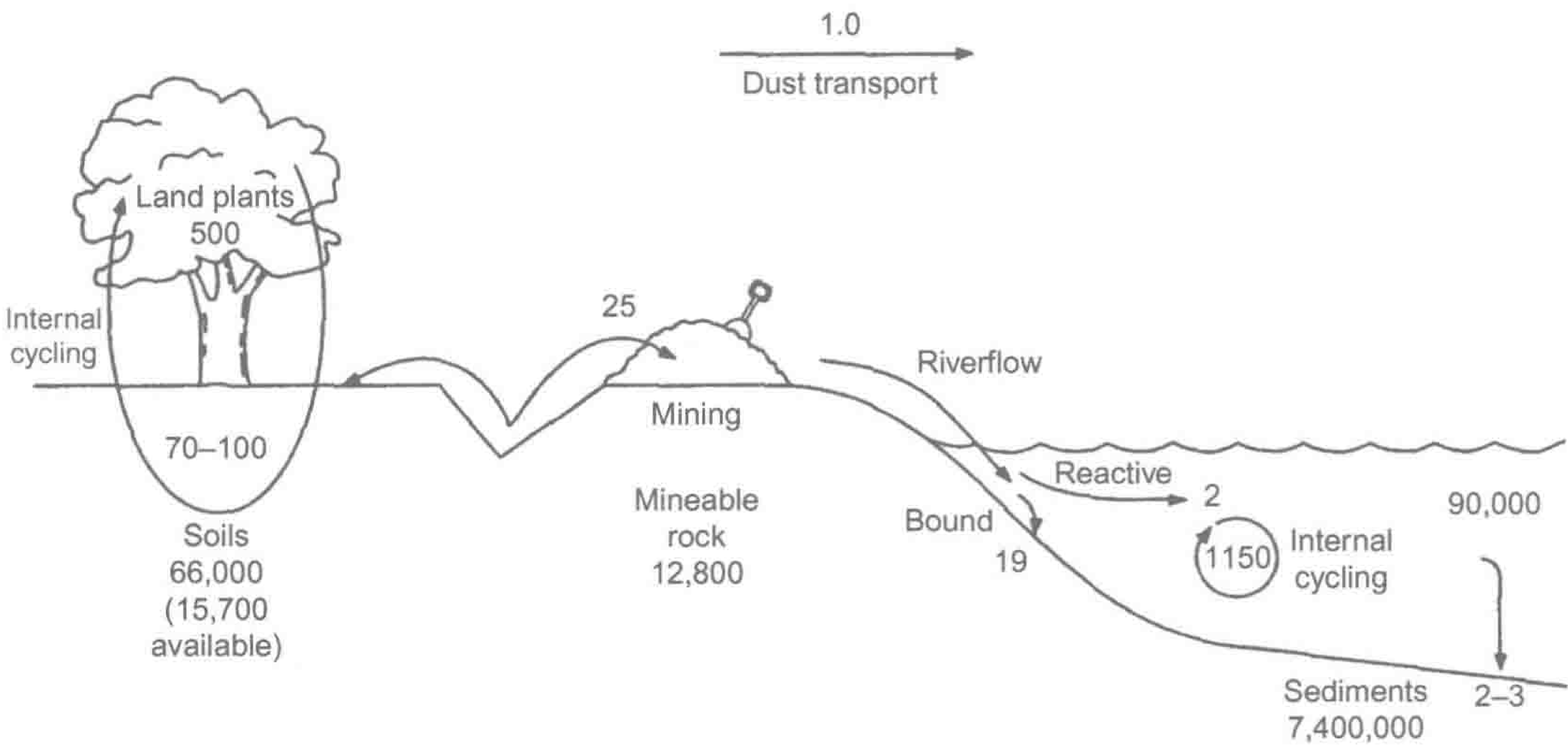


图 12.7 全球磷循环（通量单位：10^{12} g P·yr^{-1}）

来源：磷产量与储量数据来自于美国地质调查局（USGS）；沉积物磷估算来自于 Van Cappellen et al.（1996）；其他库和通量估算来自于本文。

图中文字：Land plants：陆地植物；Internal cycling：内循环；Soils：土壤；available：可利用的；Mining：采矿；Mineable rock：矿石；Dust transport：尘埃输送；Riverflow：河流径流；Bound：结合态；Reactive：有效态；Internal cycling：内循环；Sediment：沉积物。

来自土壤尘埃和海水喷沫的大气 P 通量（1×10^{12} g P·yr^{-1}，Graham and Duce 1979，Mahowald et al. 2008）显著小于全球 P 循环的其他过程，来自土壤化学风化的 P 通量是最大的来源。然而，大气 P 沉降对热带森林高度风化土壤（Swap et al. 1992，Chadwick et al. 1999，Okin et al. 2004）和大洋（Talbot et al. 1986，Bristow et al. 2010）的有效磷供应具有举足轻重的作用。Newman（1995）报道陆地生态系统中大气 P 沉降（0.07~1.7 kg P·hm^{-2}·yr^{-1}）与岩石风化 P 供应（0.05~1.0 kg P·hm^{-2}·yr^{-1}）相当。乍得博德里洼地（Bodélé depression in Chade）以土壤尘埃向东风输约 0.12×10^{12} g P·yr^{-1} 经大西洋到亚马孙盆地（Bristow et al. 2010，Ben-Ami et al. 2010）。

与全球氮循环不同，全球磷循环中活性磷主要来源不是微生物反应。陆地生态系统几乎所有的 P 源自磷酸钙矿物的风化作用，尤其是磷灰石［apatite，$Ca_5（PO_4）_3OH$，式（4.7）］。多数岩石含 P 量不高，而土壤总磷只有一小部分 P 可为生物圈利用（第 4 章）。陆地植被含有约 0.5×10^{15} g P（Smil 2000）；而土壤（50cm 深）含有 46×10^{15}g P，其中 13.8×10^{15} g P 为可变态或有机形态（X. Yang，个人交流，2012）。陆地植物估计吸收 70×10^{12}~100×10^{12} g P·yr^{-1}，土壤 P 的年周转量为 0.5%总磷量。根系分泌物和菌根可提高岩石风化速率（第 4 章），但不存在如固氮作用一样的过程，能在 P 缺乏生境中为植物显著增加其有效性。因此，在陆地和海洋中，生物体以进化完美的有机磷再循环利用机制得以延续（图 6.19 和图 9.22）。

全球磷循环的主要 P 通量由河流承载，每年输送约 21×10^{12} g P 到海洋（Meybeck 1982，Smil 2000），约两倍于 300 年前（Wallmann 2010，Liu et al. 2008）。这一 P 通量中仅有 10%可潜在地被海洋生物利用，剩余 P 通量与颗粒物结合沉积于大陆架（第 9 章）。磷灰石溶度积仅约 10^{-58}（Lindsay and Vlek 1977）。在 pH 8.3 海水中，磷灰石的平衡 P 浓度为 1.3×10^{-7} mol·L^{-1}（相当于约 0.4 μg P·L^{-1}，Atlas and Pytkowicz 1977，图 4.10）。有机态磷和胶体结合态磷维持海水 P 浓度高于磷灰石平衡 P 浓度；深海海水 P 浓度约为 3×10^{-6} mol·L^{-1}（相当于约 93 μg P·L^{-1}，图 9.18 和图 9.27）。表层海水 PO_4^{3-}浓度较低，但整个深海水柱是一个数量巨大的 P 库（图 12.6）。海洋活性磷平均滞留时间约为 25 000 年。

海洋表层有机磷库周转期仅为几天。近 90%被海洋生物吸收利用的 P 来自海洋表层的再循环利用，剩余的大部分在深海被矿化（图 9.22）。最后，P 均沉降到海洋沉积物中，成为近地表最大 P 库（Van Cappellen and Ingall 1996）。在大洋海底沉积物每年增加 2×10^{12}~3×10^{12} g P，与每年河流输送到海洋的活性磷量基本持平（Wallmann 2010，Baturin 2007，图 9.22）。在亿年时间尺度上，这些海底沉积物将被抬升面临再次风化，从而形成了全球磷循环闭合。现代大多数 P 都来自沉积岩风化作用，这代表 P 至少完成了一次完整的全球循环历程（Griffith et al. 1977）。

磷酸根可能是生物圈可利用 P 的主要形态。研究地球原始生命的学者已认为 PO_4 的聚合和浓缩机制使其被整合到生物化学分子中。闪电、火山喷发和局部高能环境可能促进了亚磷酸盐和多磷酸盐的形成（Yamagata et al. 1991，Pasek and Block 2009）。Griffith 等（1977）计算表明火成岩风化使海水 PO_4^{3-}饱和需 30 亿年，这些磷促进有机体多磷酸盐骨架发育（Cook and Shergold 1984）和沉积物自生磷灰石的沉积（第 9 章）。今天，这些矿物随地层潜没进入地幔，从而闭合了始于沉积岩构造隆起重回地表的全球磷循环（Guidry et al. 2000，Buendia et al. 2010）。尽管现今的 P 埋藏与地球历史速率基本相同（Filippelli and Delaney 1992），但是岩石大规模隆起和侵蚀作用可能提升了海洋净初级生产力（Filippelli and Delaney 1992，Filippelli 2008）。

Van Cappellen 和 Ingall（1996）提出了负反馈机制，即地球大气 O_2 浓度变化决定了深海 P 有效性，这是由于深海磷净矿化作用决定于磷在好氧沉积物 Fe 矿物上的吸附作用。在整个地质时期这一循环受地球大气 O_2 水平调控。例如，当大气 O_2 浓度降低到低水平时，上升深层海水的有效磷含量增加，海洋 NPP 增加产生更多 O_2 从海洋释放到大气。在产氧光合作用进化出现不久（35 亿~38 亿年前），海洋生产力首次受 Fe 氧化物对磷吸附的限制（Bjerrum and Canfield 2002）。Kump（1988）和 Lenton（2001）给出了以

陆地生物圈为中心的类似模型，即火灾频率调控磷有效性、初级生产力和大气 O_2 水平的变化。

人类在很多地区通过开采磷矿石生产肥料，提高磷可利用性约 25×10^{12} g P·yr^{-1}①。多数具开采价值的磷酸盐矿存在于海相沉积岩，因此，开采活动直接加速了全球磷循环周转。摩洛哥拥有世界最大磷矿（Cooper et al. 2011）；在美国磷酸盐矿主要分布在佛罗里达州和北卡罗来纳州。在侵蚀、污染和施肥径流影响下，很多地区河水磷含量远高于史前时期（Bennett et al. 2001，Liu et al. 2008，Yuan et al. 2011）。磷矿开采使人类活动对全球磷循环的影响与其对全球氮循环的影响相当。工业固氮量与磷酸盐矿开采磷量比值为 14.3（摩尔比），低于陆地植物吸收 N/P 比值（31.3），但与海洋浮游植物吸收 N/P 的雷德菲尔德（Redfield）比值相当（16）。事实上，对不可再生资源磷酸盐矿石的大规模开采可能会导致农业生产的磷短缺。以目前的利用率，全球磷储量估计将维持 370 年（Cooper et al. 2011）。

12.6 全球生物地球化学循环的耦合关系

重要生物地球化学元素的循环在不同水平相互耦合。Stock 等（1990）探明了 N 缺乏时 P 激活转录蛋白促进细菌氮固定。在这一研究案例中，分子生物学研究可认知这些元素间的相互作用。在第 5 章，我们已学习了陆地植物光合速率与其叶片 N 和 P 含量相关，将有机碳净产量与植物细胞中这些元素的有效性相关联。海洋生态系统净初级生产力常由浮游植物生物量 C∶N∶P 的 Redfield 比值估算（第 9 章）。所有植物 N∶P 摩尔比为 16，反映了蛋白质与 RNA 合成对 N 和 P 需求间的最基本关系（Loladze and Elser 2011）。无论从分子水平到生态系统水平，N、P 和 C 的生物地球化学过程是紧密耦合的（Reiners 1986）。

游离细菌固氮作用与土壤 N/P 比值呈负相关（图 6.4），即其氮累积速率在高磷土壤中达到最大（Walker and Adams 1958）。同样，在淡水生态系统中当 N/P 比值小于 29 时，固氮作用得到促进（第 7 章）。我们可以认为，固氮生物的高 P 需求将 N 和 P 全球循环耦合在一起，使 P 成为 N 有效性和净初级生产力的终极限制因子。事实上，很多土壤有机碳积累与有效 P 相关（第 6 章）。海洋固氮作用受土壤尘埃携带的 N 和 P 沉降调控（Falkowski et al. 1998）。尽管关于整个地质时期生物圈 P 限制理论存在争议，大多数陆地和海洋生态系统净初级生产力对 N 添加通常存在快速响应（图 12.8）。反硝化作用似乎维持着多数生态系统的低 N 供给，常见的是 N 和 P 共同限制（Reiners 1986）。

生物地球化学家迫切需要提出能更好反映当代 N 和 P 有效性变化的生物圈响应预测，以满足地球大气 CO_2 浓度持续升高下的植物生长需求。基于化学计量学的理论研究认为，陆地植物是一个有限的 CO_2 汇（Van Groenigen et al. 2006，Reay et al. 2008），但土壤养分周转和植物吸收的变化促进了养分供给（Finzi et al. 2007，Drake et al. 2011，Dieleman et al. 2010）。同样，受海水循环和养分周转调控的世界海洋表面 N 和 P 供给改变，控制着海洋长期碳汇。生物地球化学的这些变化可能影响了冰期-间冰期循环中大

① Http：//minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/.

气 CO_2 浓度和地球气候，这表明海洋生物圈对未来气候变化的响应更迅速（Falkowski et al. 1998，Altabet et al. 2002，Gruber and Galloway 2008）。

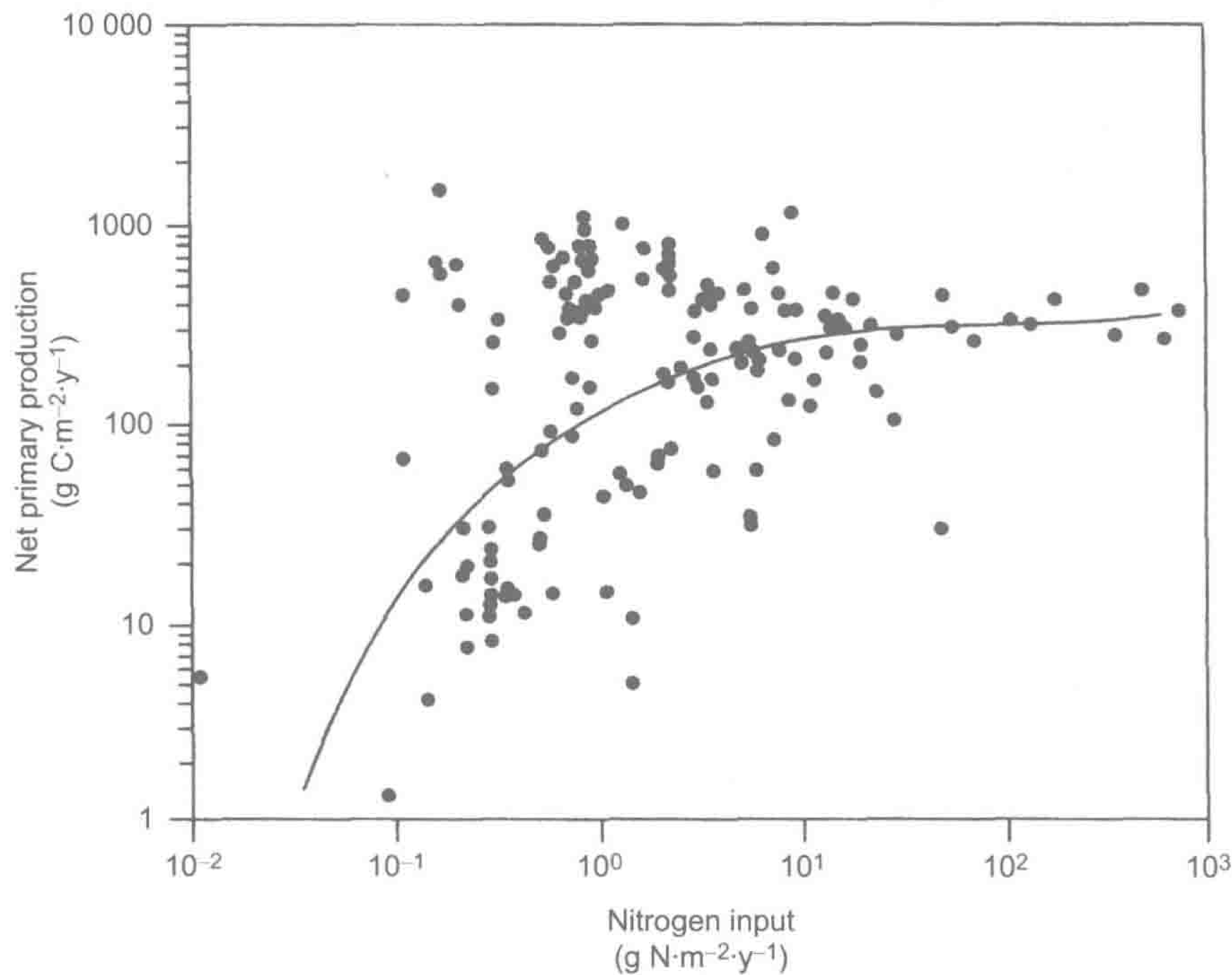


图 12.8　陆地、淡水和海洋生态系统中净初级生产力与氮输入的相关性。净初级生产力对最高至 10 g $N \cdot m^{-2} \cdot yr^{-1}$（100 $kg \cdot hm^{-2} \cdot yr^{-1}$）的 N 输入量直接相关。在自然生态系统中如此高氮输入量非常罕见，但污染环境和农田土壤中常见。

来源：修改自 Levin（1989），普林斯顿大学出版社授权使用。

图中文字：Net primary production：净初级生产力；Nitrogen input：氮输入。

12.7　小　　结

小规模但周转相对快速的 N 和 P 生物地球化学循环过程一般与周转相对缓慢的全球循环库相耦合。大气是主要 N 库，未风化岩石和土壤是主要 P 库。

生物地球化学 N 循环起始于大气 N 固定作用，将少量惰性 N_2 转化到生物圈。而这一转化作用受反硝化作用平衡，其将活性氮以 N_2 形式返还大气。这些过程的平衡被大气 N_2 浓度的稳定状态所维持，N_2 周转期为 10^7 年。当反硝化作用缺失时，地球大多数 N 最终将被海洋有机沉积物所扣留。反硝化作用闭合了全球氮循环，也使氮循环要快于磷循环（不存在气相）。磷在沉积岩的平均滞留时间约为 10^8 年，地壳构造运动闭合全球磷循环。

一旦进入生物圈，N 和 P 转化速率远快于其全球循环，其周转期从数小时（海水水溶态磷）到数百年（生物量氮）。养分缺乏的陆地和海洋生境往往通过生物再循环过程维持较高的净初级生产力，高于固氮作用或岩石风化作用维持的净初级生产力（表 6.1 和表 9.3）。高效的养分再利用解释了为什么在全球缺氮情况下固氮作用仅贡献了 2.5%

的全球净初级生力（Gutschick 1981）。

全球氮和磷循环的人类干扰正不断地扩散和加剧。通过肥料生产，人类将陆地生物地球化学循环的氮输入速率提高了一倍。目前尚不清楚反硝化作用怎样快速应对全球N有效性的增加，但大气 N_2O 浓度升高可能是正进行的生物响应之一（Vitousek 1994）。氮有效性的增加已导致了一些污染生态系统物种的灭绝，并使一些生态系统净初级生产力的限制从氮限制转变为磷限制（Mohren et al. 1986，Elser et al. 2007，Peñuelas et al. 2012）。河流氮和磷输送的持续增长导致了很多河口和滨海生态系统硅缺乏（Justic et al. 1995）。以上所有变化都指示着人类这一物种改变着全球养分循环的稳定状态。

推荐阅读

Melillo, J.M., C.B. Field, and B. Moldan. 2003. *Interactions of the Major Biogeochemical Cycles*. Island Press.
Smil, V. 2001. *Enriching the Earth*. MIT Press.
Schlesinger, W.H. (Ed.). 2004. *Biogeochemistry. Treatise on Geochemistry*, Volume 8. Elsevier.
Tiessen, H. (Ed.). 1995. *Phosphorus Cycling in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. Wiley.

习题

12.1 假设地壳物质中 P 的浓度为 $0.76mg \cdot g^{-1}$ 4.1），那么土壤尘埃在大气中输送了多少 P（表 3.3）？它与河流 P 输送量相比如何？

12.2 假设工业生产 NH_3 效率为 100%，请将生产铵肥所产生的 CO_2 与施用这些铵肥提高的 NPP 和促进土壤有机质增长所形成的潜在碳汇进行对比。

12.3 人类活动污染世界河流，使河流向滨海输送氮量增加到 2 倍、磷量增加到 3 倍。如果以 Redfield 比计算 NPP，那么，全球滨海水体 NPP 的潜在增长量是多少？

12.4 如果酸雨降落到富含碳酸盐的土壤，CO_2 通过以下反应释放：

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O + CO_2\uparrow$$

请计算这一过程作为大气 CO_2 源的最大潜在贡献，并与化石燃料燃烧直接排放 CO_2 比较。

CHAPTER 13

第13章 全球硫和汞循环

提 纲

13.1 引 言

硫存在多种价态，从+6价SO_4^{2-}到−2价硫化物。火山岩是地球原始硫汇，通常以硫铁矿（FeS_2）存在。地幔排气作用和后期含O_2大气下的地壳风化作用使得大量S进入海洋，主要以SO_4^{2-}存在（表2.3）。生物吸收SO_4^{2-}，将其还原成有机硫，成为蛋白质重要组成部分。然而，生物圈含硫量非常少。目前，全球主要S汇储存在生物源硫铁矿、海水和海水源蒸发盐中（表13.1）。

表13.1 地表附近活性硫储量

库	硫储量（$\times10^{18}$ g S）
大气	0.000 002 8
海水	1 280
沉积岩	
蒸发岩	2 470
页岩	4 970
陆地植被	0.008 5
土壤有机质	0.015 5
总和	8 720

来源：Holser et al.（1989），Dobrovolsky（1994）

与硫相似，地球大部分汞（Hg）也储存在地壳中，通过火山喷发、岩石风化和人类活动等途径释放至大气及海洋中。汞长期以来被认为对生命具有毒性，但人类和微生物

活动促进了这一元素的全球生物地球化学循环。

与 N 循环类似，微生物的不同价态转化作用驱动着 S 和 Hg 循环。在厌氧条件下，SO_4 经硫酸还原作用，释放还原性气体进入大气或以生物源硫铁矿沉积在沉积物中（第 7 章和第 9 章）。厌氧条件也促进硫基光合作用，可能是地球光合作用的最初形式［式（2.12）］。在氧存在时，还原性含硫化合物被微生物氧化。在硫基化学合成反应中，S 氧化耦合 CO_2 的还原［式（4.6）］。

汞亦存在不同形态转变，包括水溶态离子（Hg^{2+}）、元素汞（Hg^0）和剧毒的甲基汞（CH_3Hg）。硫酸盐还原菌与沉积物 CH_3Hg 生成相关，因此，全球 S 和 Hg 循环在机制上是关联的。

S 和 Hg 生物地球化学循环具有巨大的经济意义。大量金属元素开采自热液矿床的硫化物（Meyer 1985）。硫细菌驱动的微生物反应促进水体金属富集（如 Zn，Labrenz et al. 2000，Cu，Sillitoe et al. 1996，Au，Lengke and Southam 2006），以及被用于相对低品位矿的金属溶出（Lundgren and Silver 1980）。硫是煤和石油的重要组成成分。当煤暴露于空气中时，其有机 S 被氧化成硫酸。煤和石油燃烧时释放大量 SO_2 到大气。

铜矿冶炼亦产生大量 SO_2（Cullis and Hirschler 1980，Oppenheimer et al. 1985）。大气自然源含硫化物与人为源 SO_2 相对重要性对酸雨形成机制和酸雨对自然生态系统影响的认知十分重要。类似地，了解大气 Hg 自然和人为来源有助于针对电厂及其他源 Hg 的减排调控措施的制定。

在这一章，我们将比较全球 S 和 Hg 循环，这两个过程均由产生挥发性物质的微生物还原作用驱动。综合这些元素的全球定量循环使得我们对人为源 S 和 Hg 的认知进一步深入。与前面对碳（第 11 章）、氮和磷（第 12 章）的讨论类似，我们将构建陆地和大气的 S、Hg 收支平衡，然后与海洋收支平衡（图 9.29）相耦合，最终形成全球循环平衡。在地球进化历史中，由于新代谢途径的出现及其重要性的演变，S 生物地球化学循环亦是不断变化的。我们将利用沉积岩记录回顾 S 循环的历史变迁。

13.2 全球硫循环

含硫气体的寿命均不长，不是大气的主要成分。因此，对全球 S 循环进行模拟的尝试都必须解释每年进入大气的大量含硫化合物的去向。由于很快被氧化成 SO_4，含硫化合物的大气平均滞留时间较短，我们在全球收支平衡中用 10^{12} g S 为单位表示 S 通量，与其原始排放形态无关。尽管大气含硫化合物量很低（共约 4×10^{12} g S，Rodhe 1999），大气 S 年通量（约 300×10^{12} g S·yr^{-1}）与全球 N 循环大气通量相当（图 13.1 和图 12.2）。

1960 年，Erikson 分析瑞典雨水 SO_4 的来源，间接地获得大气 SO_4 来源。他假设雨水 Cl^- 都来自海洋，海水飞沫亦会携带与海水 SO_4^{2-}/Cl^- 比例相近的 SO_4 进入大气。根据他的计算，沉降到陆地的硫大约有 4×10^{12} g S·yr^{-1} 来自于海洋。几乎同时，Junge（1960）也分析了雨水 SO_4 浓度，估计全球约有 73×10^{12} g S·yr^{-1} 沉降到陆地。很显然，大气和雨水中还存在除了海洋源以外的 SO_4 来源。Junge 的全球 SO_4 分布图显示，在工业区及沙漠下风区域雨水 SO_4 含量高（图 3.14a）。沙漠土壤是大气降尘石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）的重要来源（Reheis and Kihl 1995），而工业地区化石燃料的燃烧释放大量 SO_2 污染大气

（Langner et al. 1992，Spiro et al. 1992）。20 世纪 70 年代中期，“酸雨”与燃煤电厂释放大量的 SO_2 紧密相关（Likens and Bormann 1974）。在这期间，众多大气 S 新来源被发现，全球 S 通量估算一再被修改。我们对全球 S 循环的认识已得到提高，但图 13.1 所显示的多数估算仍存在不确定性。

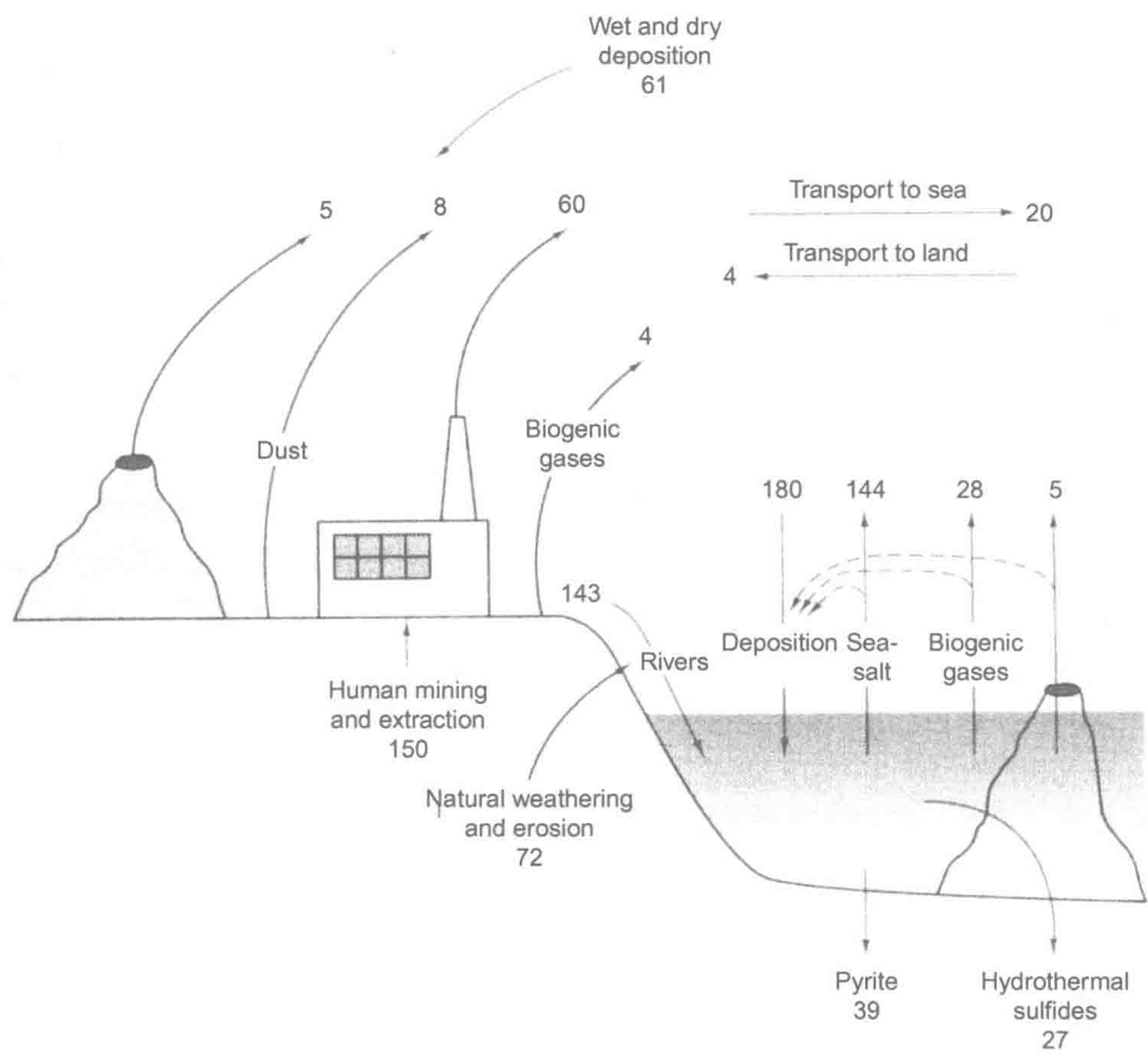


图 13.1　全球硫循环（年通量单位为 10^{12} g S·yr^{-1}）

来源：图中数据来源已在文中描述，而海洋数据源自图 9.22。陆地输向海洋的净通量来自 Whelpdale and Galloway（1994）。图中文字：Wet and dry deposition：湿和干沉降；Dust：灰尘；Human mining and extraction：人为开采与提炼；Natural weathering and erosion：自然风化和侵蚀；Rivers：河流；Biogenic gases：生物来源气体；Transport to sea：运输至海洋；Transport to land：运输至陆地；Deposition：沉降；Seasalt：海盐；Pyrite：硫铁矿；Hydrothermal sulfides：热液硫化物。

一些偶发事件，如火山爆发和沙尘暴，影响 S 全球生物地球化学循环。火山爆发释放的 S 很难被测定。SO_2 是火山释放 S 的主要形态，但一些火山爆发被报道释放大量 H_2S（Aiuppa et al. 2005，Clarisse et al. 2011）；两者在大气中均被氧化成 SO_4［式（3.27）~式（3.28）］。Legrand 和 Delmas（1987）利用南极冰盖中 SO_4 沉降量来估算过去 220 年火山爆发对全球 S 循环的贡献。1815 年爆发的印度尼西亚唐伯拉火山贡献最大，向大气释放了 50×10^{12} g S。一般来说，大型火山爆发，如皮纳图博山火山爆发（1991 年 6 月 15 日），每次释放 5×10^{12}~10×10^{12} g S（Bluth et al. 1993）。

一次大型火山爆发后的几年内，平流层 SO_4 气溶胶使地球气候变冷（Briffa et al.

1998，McCormick et al. 1995，Rampino et al. 1988）。对火山爆发进行多年平均后，全球 S 年通量大约为 7.5×10^{12}~10.5×10^{12} g S·yr^{-1}（Halmer et al. 2002）。约 70%含 S 气体泄漏是来自火山，其余 30%来自于周期性的爆炸事件（Bluth et al. 1993，Allard et al. 1994）。白垩纪晚期（6600 万年前）大量火山爆发可能释放了超过 1000 Tg S 进入大气（Self et al. 2008）。

土壤灰尘 S 的移动也是偶发性的，其过程知之甚少。大部分大颗粒尘埃沉降在当地，细颗粒可以进行长距离传输（第 3 章）。Savoie 等（1987）发现中东沙漠尘埃向印度洋西北部地区水体供应 SO_4。Ivanov（1983）认为全球 S 通量中约有 8×10^{12} g S·yr^{-1} 来自平流层尘埃传输，约相当于化石燃料燃烧释放的 10%。

陆地生物源含 S 气体通量可能＜4×10^{15} g S·yr^{-1}（Watts 2000）。从淡水湿地和厌氧土壤所释放主要含 S 气体是 H_2S，其次是二甲基硫化物和羰基硫化物（COS）（第 7 章）。植物释放含 S 气体机制了解甚少，需进一步研究（第 6 章）。森林火灾释放 2×10^{12} g S·yr^{-1}（Andreae and Merlet 2001，Kaiser et al. 2012）。

由此看来，人类活动直接排放是大气含 S 气体的最大来源。格陵兰岛冰芯记录表明，工业革命开始后大气 SO_4 沉降显著增加（Herron et al. 1977，Mayewski et al. 1986，1990，Fischer et al. 1998）。在欧洲和美国，多年来大气污染控制使 SO_2 排放得以大量削减（Likens et al. 2005，Stern 2006，Velders et al. 2011），雨水 SO_4 含量也同时降低（图 13.2）。近期全球通量为 50×10^{12}~70×10^{12} g S·yr^{-1}（Smith et al. 2001a，Faloona 2009，Lee et al. 2011）。

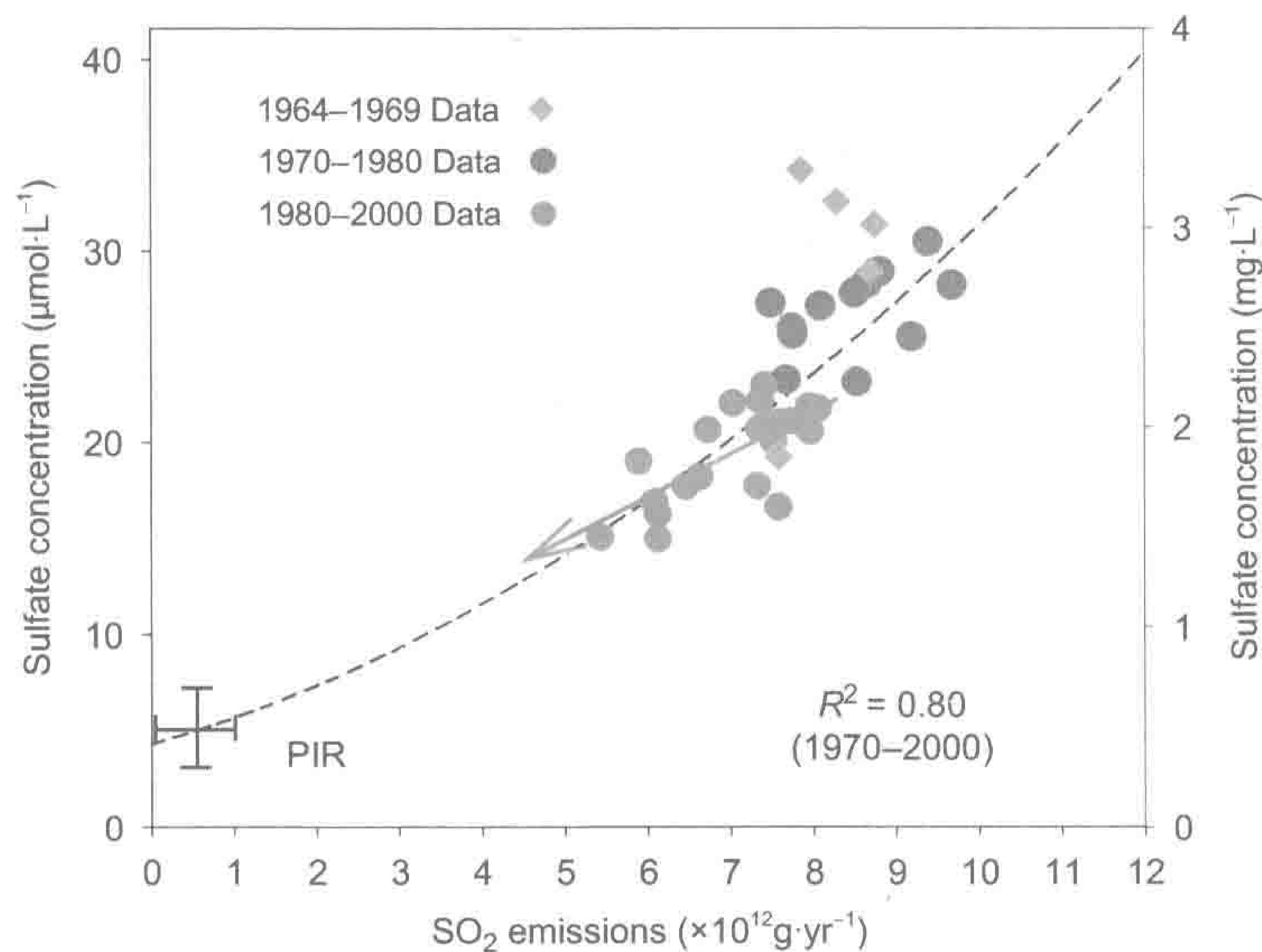


图 13.2　新罕布什尔州哈勃河实验森林湿沉降硫酸盐含量与排放源区域 24h 内 SO_2 排放量关系。随着《清洁空气法案》（*Clean Air Act*）的实施，SO_4 与 SO_2 排放均呈现下降趋势。

来源：Likens et al.（2005）。版权为皇家化学学会所有，授权使用。

图中文字：Sulfate concentration：湿沉降中硫酸盐的含量；SO_2 emissions：大气二氧化硫排放；PIR，pre-industrial revolution：工业革命前。

由于大气含 S 气体的活性，大部分人为源排放 SO_2 随着降雨和干沉降在原地沉降。陆地 S 总沉降量高达 120×10^{12} g S·yr^{-1}（Anadreae and Jaeschke 1992），但是约

60×10^{12} g S·yr^{-1} 为全球 S 循环平衡（图 13.1）。对 SO_2 干沉降和直接吸附过程了解不多，这一全球估值仍需进一步修订。陆地释放的 S 绝大部分通过大气沉降返回至陆地，剩余部分经大气长距离输送，引起陆地向海洋的 S 净输送（Whelpdale and Galloway 1994）。

自然河流一小部分 SO_4 来自于降水，包括经大气传输而来的海洋循环盐（4×10^{12} g S·yr^{-1}，图 13.1）。硫铁矿和石膏风化也是河水 SO_4 的来源（表 4.9）。河流 S 的另外来源是人类活动。Berner（1971）认为现代河流中 28%的 SO_4 来自大气污染、开矿、腐蚀和其他人为活动。Meybeck（1979）指出目前河流年输送 143×10^{12} g S·yr^{-1}，大约是工业革命前的两倍。

全球 S 循环的海洋部分如图 9.29 所示。海洋是含 SO_4 海盐气溶胶的重要来源，但是大部分气溶胶随降雨和干沉降重新返回至海洋。二甲基硫化物［$(CH_3)_2S$，简写为 DMS］是海洋生物源主要含 S 气体，全球年通量为 10×10^{12}~30×10^{12} g S·yr^{-1}（Faloona 2009），目前最佳估算为 28 Tg S·yr^{-1}（Lana et al. 2011，第 9 章）。因此，DMS 是大气含 S 气体的最大自然来源。由于 DMS 易被氧化成 SO_2，其大气平均滞留时间小于 2 天（表 3.5）。大多数 SO_2 进一步被氧化为 SO_4（Faloona et al. 2009），因此，大部分 DMS 也被再沉降回海洋。

除了维持海洋 S 的收支平衡外，DMS 对全球气候的潜在作用具有重要意义（Shaw 1983）。Charlson 等（1987）指出，DMS 氧化产生 SO_4 气溶胶，引起太阳辐射漫射和增加大气云凝结核丰度，导致云量增加（Bates et al. 1987）。海洋上空云层反射入射太阳光，引起全球降温（第 3 章）。海洋大气 SO_4 气溶胶或者来自海洋大气沉降的 SO_4，其中有部分并非源自海水，即所谓的非海盐硫酸盐（non-seasalt sulfate，nss-sulfate），可以作为 DMS、火山爆发和其他生物源气体等排放的指标（Xie et al. 2002）。南极冰盖和裸露土壤中很大一部分 SO_4 是非海盐硫酸盐，可能来源于 DMS（Legrand et al. 1991，Bao et al. 2000）。

一令人兴奋的假设认为，DMS 可能是全球温度的一种生物调控，在整个地质时期缓冲着全球气候变化。如果海洋 NPP 提高与其表面温度升高有关，那么因此提高的 DMS 通量可能潜在地负反馈调控着因温室效应引起的全球升温。针对因大气 CO_2 浓度升高而引起全球升温的论断尚存在强烈的争议，因此，DMS 负反馈作用仍有待深入探索和讨论。例如，Quinn 和 Bates（2011）质疑与海洋大气中其他气溶胶共存的 DMS 源 SO_4 气溶胶作用。

DMS 的产生常与一些海洋浮游藻类生长有关（Andreae et al. 1994a，Steinke et al. 2002）。DMS 通量与太阳光照强度直接相关（Vallina and Simo 2007，Gali et al. 2011）。海洋源 DMS 的夏季通量高于冬季，与夏季海洋表面温度高有关（Prospero et al. 1991，Tarrasón et al. 1995）。北太平洋海水 DMS 含量与其大气浓度显著相关（Watanabe et al. 1995）。

未污染地区云凝结核通常也与大气 DMS 含量显著相关（Ayers and Gras 1991，Putaud et al. 1993，Andreae et al. 1995）。甲基磺酸盐（MSA，一种 DMS 降解产物）冰芯记录表明，MSA 在末次冰期的浓度要高于现代（Legrand et al. 1991，Castebrunet et al. 2006）。当然，末次冰期的海洋温度低于现在，但由于其他原因（如富铁尘埃的沉降作用）使得末次冰期海洋 NPP 较高，因此升高的 DMS 通量进一步加剧地球气候冷化。实际上，Turner

等（1996）的太平洋富铁实验表明，大气 DMS 通量提高 3 倍多。如果将来自然 DMS 释放增加，有可能缓解下一世纪的温室效应。

大气 SO_4 气溶胶对地球气候的降温作用可在大型火山爆发后的全球温度变化中观测到，这是由于大型火山爆发将含 S 气体直接注入平流层。Schwartz（1988）认为人为排放的 SO_2 具有与自然释放 DMS 相同的地球气候冷化作用，这是因为 SO_2 在大气中被氧化，产生凝结核。绝大部分人为排放的 SO_2 来自陆地，仅约 4×10^{12} g S 来自国际航运排放（Corbett et al. 1999），航空运输贡献则更少（Kjellstrom et al. 1999）。

利用一般循环模型预测全球气候，Wigley（1989）认为，来自燃煤电厂排放 SO_2 所引起的气候冷化效应在一定程度上抵消了温室效应引起的气温变化，尤其在美国和欧洲实行大气污染控制之前。可能由于颗粒物污染，近年来地球反照率明显少量提高（Pallé et al. 2009，Wang et al. 2009）。反照率的升高减少了到达地表的太阳辐射量（即全球暗化）。人为 S 排放降低可能加速全球变暖，这是因为起气候冷化作用的硫酸盐气溶胶减少（Andreae et al. 2005）。由于 SO_2 的大气滞留时间较短（第 3 章），其冷化作用是区域性的，主要集中在工业化地区（Kiehl and Briegleb 1993，Falkowski et al. 1992，Langner et al. 1992）。有学者提出向平流层大气注入 SO_4 气溶胶来降低地球温度，即调控全球温室效应的一项地质工程措施（Crutzen 2006）。这一建议不是没有反对者，因为这可能对生物圈产生不可预期的影响（Robock et al. 2009）。

13.2.1 全球硫循环的时间演变

在原始地球增长过程中，含 S 气体是地幔排气的气体组分之一，形成次级大气（第 2 章）。即使今天，火山喷发的气体中含有可观的 SO_2 和 H_2S 浓度（表 2.2）。当海洋出现时，含 S 气体因溶于水而从大气中减少［式（2.6）］。金星没有海洋，星壳排气作用使其大气含有很高浓度的 SO_2（Oyama et al. 1979）。原始海水的主要 S 形态可能是 SO_4^{2-}，原始海洋中高浓度 Fe^{2+} 沉淀所有的硫化物，并在厌氧环境中不可溶（Walker and Brimblecombe 1985）。然而，原始海洋 SO_4 浓度很低（Habicht et al. 2002），但随着地球大气 O_2 含量的升高而升高（Canfield et al. 2000）。地表含 S 化合物的总量（近 10^{22} g S）代表地质时期地壳排气释放的含 S 气体总量（表 2.3）。

地球总 S 的 $^{32}S/^{34}S$ 比值与美国亚利桑那州 CDT（Canyon Diablo Troilite）陨石相似，为 22.22。该陨石 S 同位素比值被作为国际标准，赋值为 0.00。在其他样品中，S 同位素比例的变化用 $\delta^{34}S$ 表示，单位为千分之（‰），与碳（第 5 章）和氮（第 6 章）同位素一样。由于地壳排气过程不会发生 S 同位素分馏作用，故假设最早海洋 $\delta^{34}S$ 为 0.00。当蒸发岩矿物在海水中沉淀时，S 同位素很少有分馏现象，因此，地质时期形成的石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）和重晶石（$BaSO_4$）具有海水 S 同位素组成的记录。最早沉积岩（约 38 亿年前）的 $\delta^{34}S$ 值接近 0.00（Schidlowski et al. 1983）。

由细菌参与的异化硫酸盐还原过程引起 S 同位素分馏，$^{32}SO_4$ 的酶促反应更快。硫酸盐代谢引起 S 同位素稀释效应，相对于其来源，还原产物 H_2S 和沉积硫化物 $\delta^{34}S$ 丰度为–18‰（Canfield and Teske 1996）。有报道更强的分馏作用可达–66‰（Sim et al. 2011）。S 同位素丰度更加贫化的沉积硫化物来自于反复的氧化-还原循环（Canfield and Teske 1996），以及沉积硫代硫酸盐（$S_2O_3^{2-}$）与亚硫酸盐（$S_2O_3^{2-}$）的还原作用（Canfield

and Thamdrup 1994，Habicht et al. 1998）。根据最早沉积岩中 ^{34}S 的贫化记录，硫酸盐还原作用可追溯到 24 亿~27 亿年前（Cameron 1982，Schidlowski et al. 1983，Habicht and Canfield 1996，图 13.3[①]）。这也是原始海洋出现大量 SO_4 的时间。目前，地壳所有沉积硫化物的 $\delta^{34}S$ 平均值约为–10%~12‰（Holser and Kaplan 1966，Migdisov et al. 1983）。

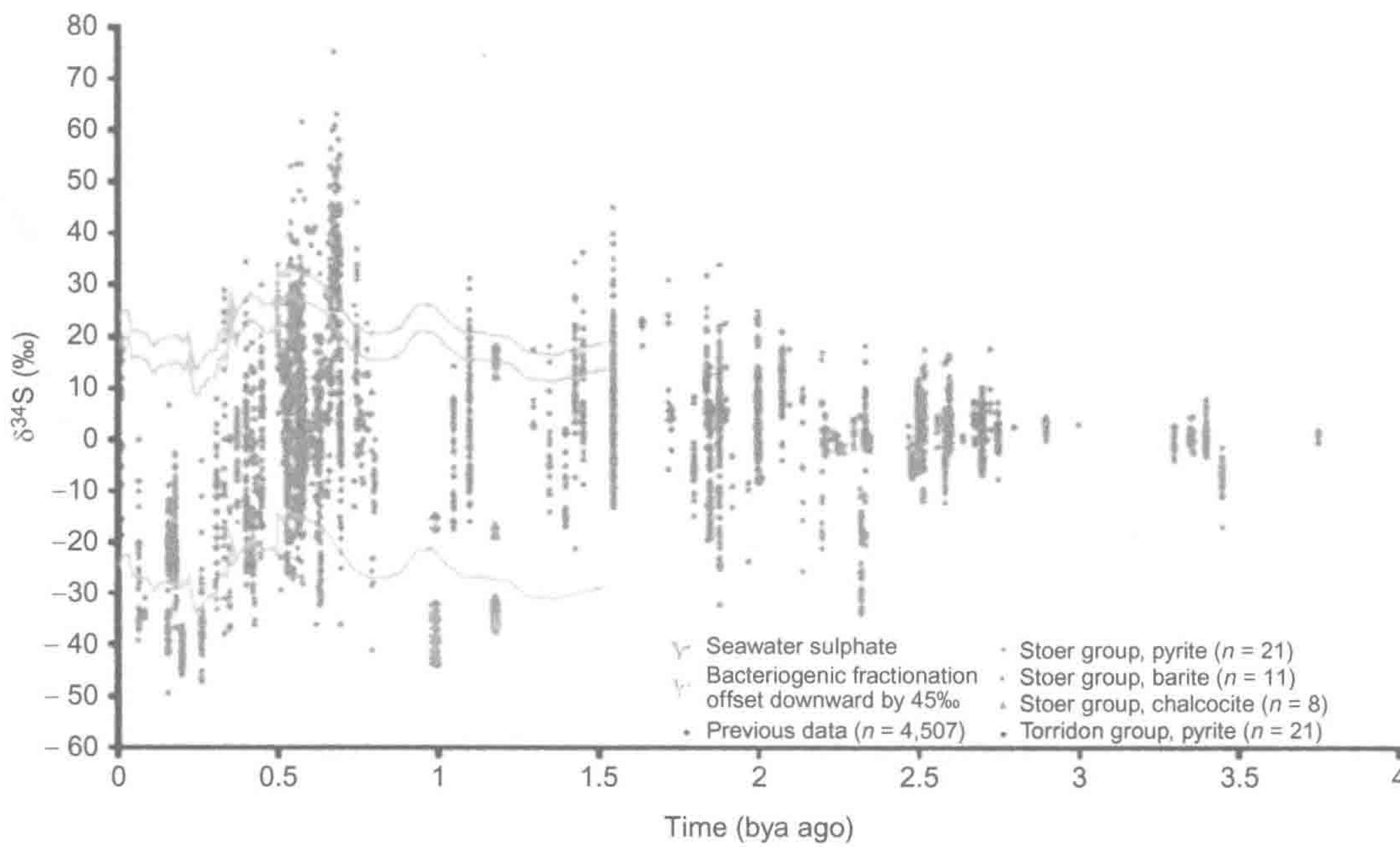


图 13.3　地质时期沉积硫铁矿 $\delta^{34}S$。

来源：修改自 Parnell et al.（2010）

图中文字：bya ago：十亿年前；Seawater sulphate：海水硫酸盐；Bacteriogenic fraction：细菌源组分；offset downward 45‰：向下偏移 45‰；Previous data：早期数据；Stoer group：Stoer 类；Torridon group：Torridon 类；pyrite：黄铁矿；barite：重晶石；chalcocite：辉铜矿。

图 13.4 为 S 循环的三箱模型，其中，海洋 SO_4 与沉积硫化物通过微生物氧化和还原反应相连接，使得 S 同位素分馏（Garrels and Lerman 1981）。在地球历史时期，当大量沉积黄铁矿形成于硫酸盐还原时，海水 SO_4 富集了残余的 $^{34}SO_4$。同时，蒸发岩的沉淀或溶解不影响海水硫同位素组成，但强烈影响海水 SO_4 的浓度，因而影响硫酸盐还原和黄铁矿沉积（Wortmann and Paytan 2012）。

现代地表 S 库的 50%以还原态存在（Li 1972，Holser et al. 1989），海水 $\delta^{34}S$ 为+21‰（Kaplan 1975，Rees et al. 1978）。由于蒸发岩沉积时 S 同位素差异很小，蒸发岩沉积记录指示了海水 $\delta^{34}S$ 在地质时期的变化。海水硫同位素组成的变化表明了沉积黄铁矿储量相对大小的变化，即硫酸盐还原和沉积硫化物氧化之间全球净平衡（约 100×10^{12} g S·yr^{-1}）的变化。相反，海洋浮游藻类的年硫吸收量及其分解释放硫量（约 1390×10^{12} g S·yr^{-1}，Dobrovolsky 1994，p.183）对全球 S 循环主要 S 汇的同位素组成影响很小。

近 6 亿年来，海水 SO_4 同位素 $\delta^{34}S$ 为+10‰~+30‰（图 13.5），其平均值与现代比值相似。在寒武纪（5.5 亿年前），海水硫酸盐 $\delta^{34}S$ 显著正偏离（+32‰），当时黄铁矿沉

① 根据不完整的证据表明，硫还原过程最早发生于 34 亿年前（Ohmoto et al. 1993，Shen et al. 2001）

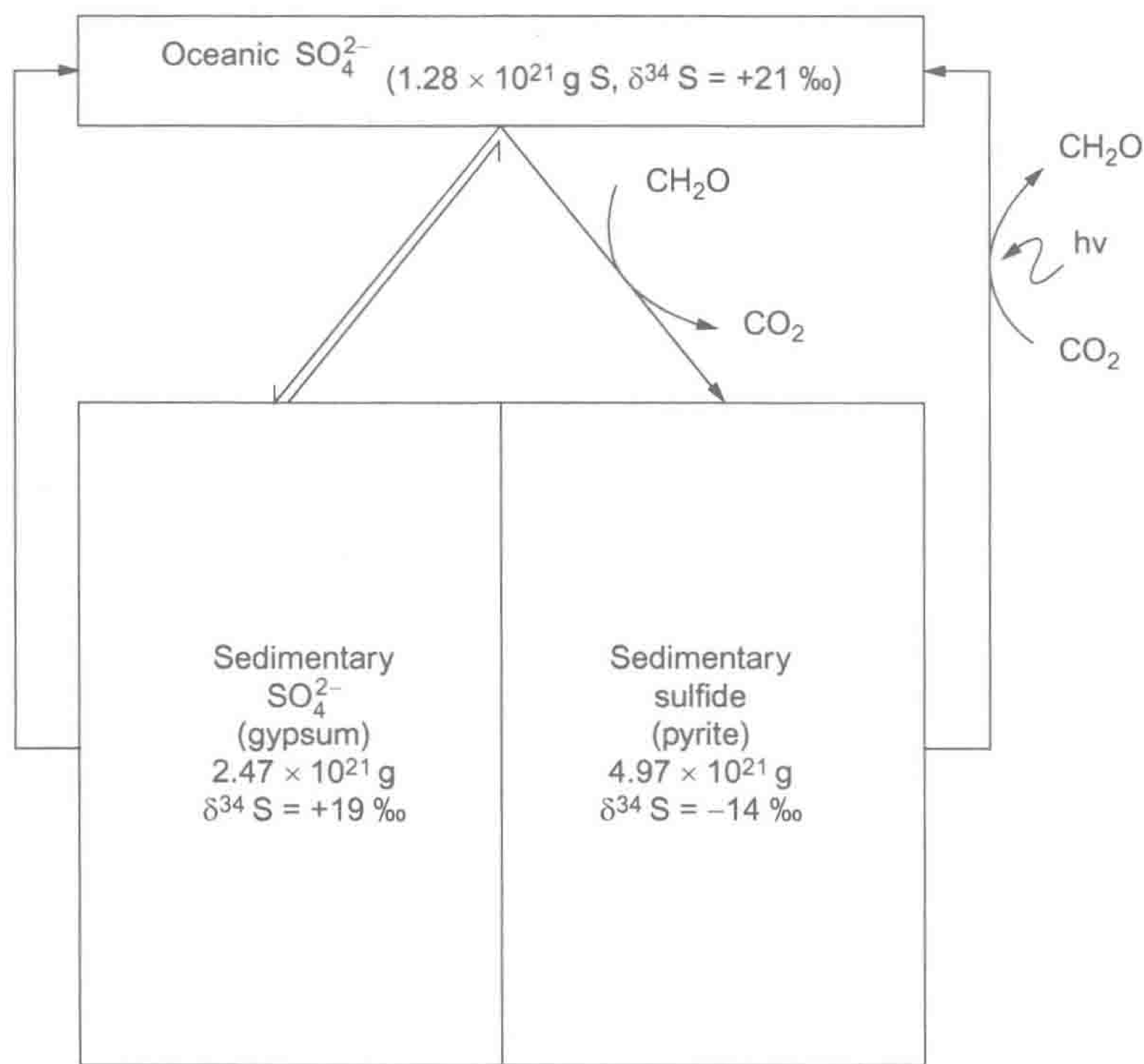


图 13.4 全球硫循环的三箱模型，表明地表硫氧化态和还原态间的关联与分配。硫从海水向黄铁矿的迁移导致较强的硫同位素 ^{34}S 和 ^{32}S 分馏，而海水硫酸盐与沉积硫酸盐（多为石膏）之间的交换对硫同位素分馏作用较小。全球硫汇总量约为 10^{22} g S，即为地幔排气的含硫气体总量（表 2.3）。目前，大约 15%的硫汇存在于海洋。对沉积黄铁矿 S 储量的估计具有很大变异性，本图所用数值来自于 Holser 等（1989），与根据沉积碳储量（1.56×10^{22} g，Des Marais et al. 1992）以及海洋沉积物碳与硫比平均值（C/S）（2.8，Raiswell and Berner 1986）的计算值非常接近。海水和沉积硫酸盐的硫同位素比来自 Holser 等（1989）。沉积黄铁矿硫同位素比根据全球 $\delta^{34}S$ 为+4.2 时的质量平衡计算获得。

图中文字：Oceanic SO_4^{2-}：海洋源 SO_4^{2-}；Sedimentary SO_4^{2-}：沉积 SO_4^{2-}；gypsum：石膏；sulfide：硫化物；pyrite：黄铁矿。

降速率远大于陆地硫化物矿物暴露氧化速率。在石炭纪和二叠纪，海水 SO_4 中 ^{34}S 富集水平较低，$\delta^{34}S$ 为+10‰；此时，地球净初级生产力主要来自淡水沼泽地，但 SO_4、硫酸盐还原和黄铁矿沉降在淡水沼泽地中并不重要（Berner 1984）。可以推测，这一时期黄铁矿形成受阻，海水 SO_4 浓度则较高。在过去 1.3 亿年中，海洋重晶石（硫酸钡）$\delta^{34}S$ 记录与海洋生产力呈负相关（Paytan et al. 2004）。

在地质时期，硫循环是净硫氧化过程和净硫还原过程交替进行的，但现代人类作用的影响是史无前例的。正如我们之前讨论碳循环时发现的一样，现代硫循环处于一个不稳定状态。人类活动向大气排放了大量的含硫气体，其中一部分含硫气体参与全球迁移。现代人类从地壳开采煤炭和石油的强度使每年有 150×10^{12} g S 暴露于地表，该速率是 100 年前的两倍（Brimblecombe et al. 1989）。这些过程通过消耗地壳储存的还原态硫，增加了全球硫循环中氧化态硫量（SO_4）。现有估算表明海洋 S 输入量略超过了其总汇量，也就是说海洋 SO_4 量正以高于 10^{13} g S·yr^{-1} 的速率增加。由于海洋 S 含量达 1.28×10^{21} g S 之巨，这一增加速率难以检出。如第 9 章计算，以现有河流向海洋的输入速率，SO_4 在海水中的平均滞留时间为 1000 万年。

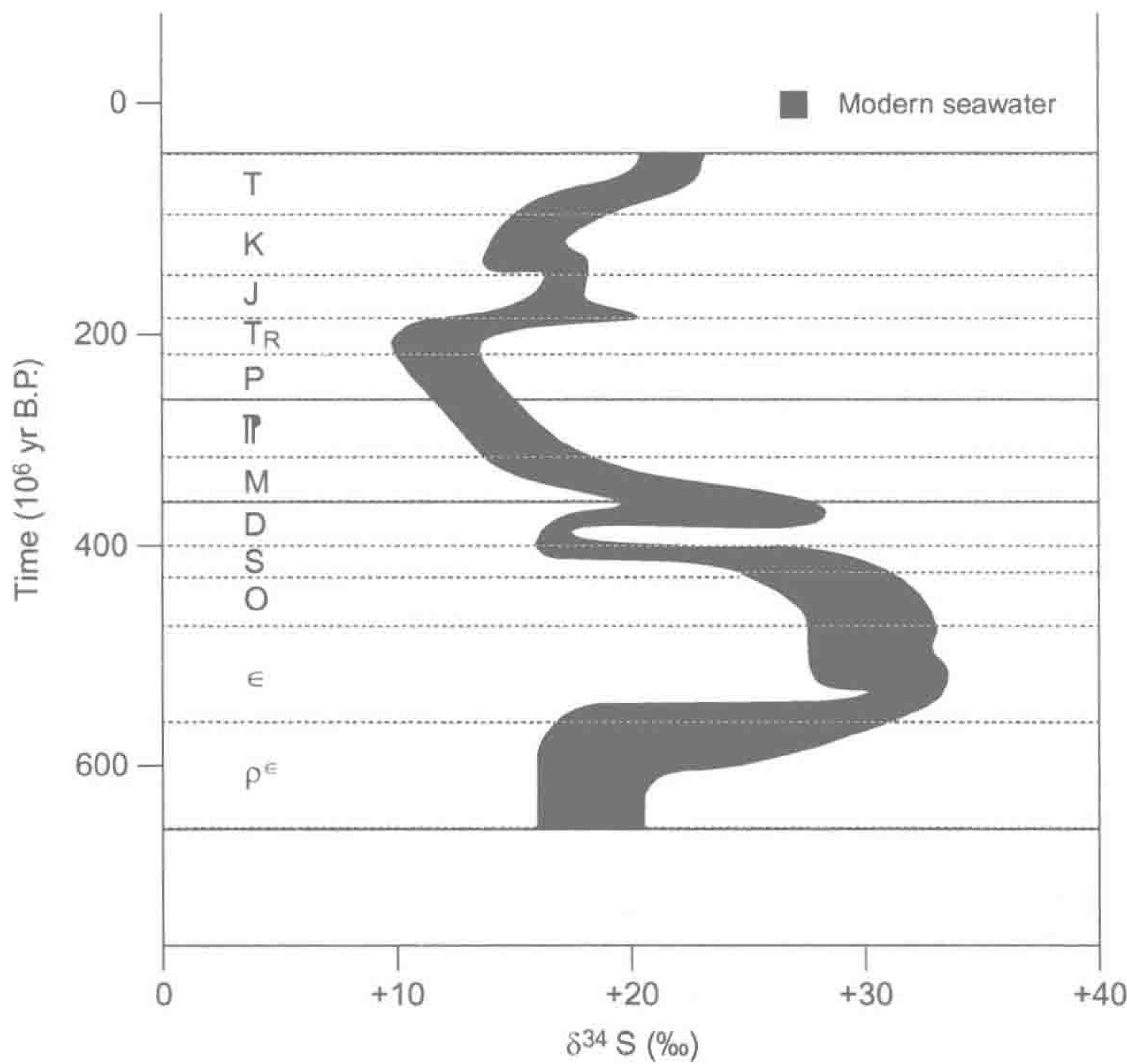


图 13.5　地质时期海水 $\delta^{34}S$ 同位素组成的变化。
来源：Kaplan（1975）
图中文字：Modern seawater：现代海水。

众多研究者试图通过监测 $\delta^{34}S$ 追溯降雨 SO_4 来源，探索人为活动对大气 S 迁移的贡献（Grey and Jensen 1972，Nriagu et al. 1991，Mast et al. 2001，Puig et al. 2008）。然而，SO_4 可能来源的 $\delta^{34}S$ 变化范围很大，使得源解析十分困难（Nielsen 1974）。例如，煤中的硫来自于黄铁矿，其 $\delta^{34}S$ 贫化；但来源于植物的煤，则 $\delta^{34}S$ 富集（Hackley and Anderson 1986）。因此，煤 $\delta^{34}S$ 变异范围很大。同样，石油 $\delta^{34}S$ 变化范围为–10.0‰~+25.0‰（Krouse and McCready 1979）。沙漠尘埃中 SO_4 的 $\delta^{34}S$ 变化范围也很大，平均为+5.8‰（Bao and Reheis 2003）。在美国东部，降雨 $\delta^{34}S$ 呈季节性变化，冬季为+6.4‰，夏季为+2.9‰，可能与某些源相一致或者是多种来源的混合（Nriagu and Coker 1978）。夏季 $\delta^{34}S$ 丰度较低可能与湿地硫酸盐还原产生的生物源硫有关（Nriagu et al. 1987）。

当 SO_2 作为一种大气污染物被排放后，与大气水分发生异相反应产生硫酸［式（3.27）~式（3.30）］。作为全溶于水的强酸，H_2SO_4 抑制自然来源弱酸在雨水中的溶解。例如，在没有强酸条件下，CO_2 溶于水产生碳酸（H_2CO_3），雨水 pH 约为 5.6：



$$CO_2+H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (13.1)$$

在强酸存在并且 pH 低于 4.3 时，上述反应向左进行，碳酸对雨水自由酸度的贡献消失。在很多工业区，降雨自由酸度大都取决于强酸阴离子（SO_4^{2-}和 NO_3^-）浓度（表 13.2）。工业革命前岩石风化以碳酸饱和作用为主，但现代则受人为源 H^+的驱动（Johnson et al. 1972）。

估算全球大气酸度的来源是十分有意义的。在该估算中，我们只关注 H^+净来源的反应，故土壤尘埃和海浪喷沫可以忽略，这是因为它们所含有的强酸根离子（SO_4^{2-}和

表 13.2 1975 年 7 月 11 日美国纽约伊萨卡（Ithaca）采集的酸雨酸度来源

成份	降雨中的浓度（$mg \cdot L^{-1}$）	贡献量（μeg/L）	
		自由酸度（pH3.84）	总酸度（滴定至 pH9.0）
H_2CO_3	0.62	0	20
粘粒	5	0	5
NH_4^+	0.53	0	29
水溶性 Al	0.050	0	5
水溶性 Fe	0.040	0	2
水溶性 Mn	0.005	0	0.1
总有机酸	0.43	2	5.7
HNO_3	2.80	40	40
H_2SO_4	5.60	102	103
合计		144	210

来源：Galloway et al.（1976），美国科学促进会（AAAS）1976 年版权，授权使用。

NO_3^-）均为同时释放的阳离子（特别是 Ca 和 Na）所平衡。如果雨水仅为大气 CO_2 平衡时，其 pH 为 5.6，总 H^+离子沉降量为 1.24×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$。闪电固氮（NO）对雨水酸度有贡献，因为 NO 溶于雨水后形成 HNO_3。

以全球尺度计算，闪电固氮作用每年产生 0.36×10^{12} mol H^+离子，而其他自然源 NO_x（土壤和森林火灾）每年产生 1.57×10^{12} mol H^+离子。在巨型火山爆发之后的几年，火山喷发的 SO_2 在全球分布并主导大气 S 沉降（Mayewski et al. 1990，Langway et al. 1995）。然而，火山喷发 SO_2 平均年产生 H^+离子约为 0.56×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$，以及生物源含 S 气体氧化作用产生 1.76×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$。因此，自然源总 H^+离子产量通常约为 4.25×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$。相反，人为活动排放的 NO_x 和 SO_2 产生约 5.53×10^{12} mol $H^+ \cdot yr^{-1}$，高于所有自然来源总和。

大气碱度的唯一净来源是 NH_3 与强酸（H_2SO_4 和 HNO_3）反应，生成（NH_4）$_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 气溶胶［式（3.5)］。然而，全球“自然”NH_3 释放总量约 19×10^{12} g $N \cdot yr^{-1}$（表 12.2），仅消耗“自然”源 H^+离子约 1.37×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$，约为总量的 32%（Savoie et al. 1993）。尽管人为活动导致现代大气酸度显著提高，但在地质时期大气曾是地壳重要的酸性介质。人为活动排放的 NH_3 中和了 2.44×10^{12} $mol \cdot yr^{-1}$ 的 H^+离子，是人为活动排放 NO_x 和 SO_2 产生 H^+离子量的 44%。

13.2.2 大气羰基硫化物收支

羰基硫化物（carbonyl sulfide，COS）是大气中丰度最高的含硫气体，平均浓度约为 500 ppt（parts per trillion）（表 3.1）。大气 S 总量约为 2.8×10^{12} g S（Chin and Davis 1995）。根据表 13.3 的全球 S 收支平衡，COS 的大气平均滞留时间约为 5 年。大气 COS 浓度呈季节性波动，与 CO_2 变化一致，可能反映了植物生长周期（Montzka et al. 2004，2007，Campbell et al. 2008，Geng and Mu 2006）。

在过去几十年，大气 COS 全球收支一再被修订（Khalil and Ramussen 1984，Servant 1989，Chin and Davis 1995，Watts 2000，Kettle 2002），最近大气 COS 收支略显不平衡，源高于汇。对包括净海洋吸收在内的一些全球 S 收支组成的认知还是非常有限的。工业革命时期大气 COS 浓度已升高（Aydin et al. 2002，Montzka et al. 2004），然而在过去几

十年间呈缓慢下降趋势（Sturges et al. 2001，Rinsland et al. 2002）。

表 13.3 全球大气羰基硫化物的收支平衡

		COS 年产量（× 10^{12} g S·yr^{-1}）
源		
	海洋	0.04[a]
	厌氧土	0.03
	生物质燃烧	0.04[b]
	化石燃料	0.06
	火山	0.02
	CS_2 的氧化	0.25[c]
	DMS 的氧化	0.16
	总源	0.60
汇		
	植物吸收	0.24
	土壤吸收（有氧）	0.13
	氢氧自由基氧化	0.09
	平流层光解	0.02
	总汇	0.48

a. 净通量。
b. Andreac and Merlet（2002）报道值为 0.14 × 10^{12} g S·yr^{-1}。
c. 44%为人为来源。
来源：除了火山通量数据来自 Chin and Davis（1993），其他来自 Kettle et al.（2002）。

大气 COS 主要来源为厌氧土壤和工业源释放的二硫化碳（CS_2）氧化。海洋是 COS 的间接源，即 DMS 的氧化作用。一小部分 COS 来自海水水溶解态有机物的光化学降解（Ferek and Andreae 1984）。在全球 S 收支平衡（表 13.3）中，海洋是大气 COS 一个很小的直接来源，将海水对 COS 的吸收计算在内，其贡献是一个净值（Weiss et al. 1995）。其他 COS 来源包括生物质燃烧（Nguyen et al. 1995，Andreae and Merlet 2001）和直接工业排放。湿地土壤也是一个很小的源，但来自盐沼的 COS 释放量受其稀疏植被的限制（Aneja et al. 1979，Steudler and Peterson 1985，Carroll et al. 1986）。

一些 COS 在对流层被 OH 自由基氧化，但如 Goldan 等（1988）首次报道的那样，对流层 COS 的主要汇是植物和旱地好氧土壤对其的吸收（Steinbacher et al. 2004，Kuhn et al. 1999，Simmons et al. 1999）。实际上，一些研究者曾建议通过测定植物气孔吸收 COS 量估算总初级生产力（gross primary production）（Stimler et al. 2010，Blonquist et al. 2011，Wohlfahrt et al. 2012）。Kesselmeier 和 Merk（1993）发现当环境 COS 浓度高于 150ppt 时，很多作物会吸收 COS。目前，植物吸收被认为贡献了全球 COS 年消耗量的一半（表 13.3）。

一小部分 COS 随大气混合作用进入平流层，被 OH 自由基经光化学反应消耗，生成 SO_4（第 3 章）。实际上，除了间歇性火山大爆发的来源外，COS 是平流层 SO_4 气溶胶的主要来源（Hofmann and Rosen 1983，Servant 1986）。有证据表明 SO_4 气溶胶含量近几年升高（Hofmann 1990）。由于大气 COS 并没有增加，一些研究者认为高空飞行的飞机释放 SO_2 是 SO_4 气溶胶含量升高的原因（Hofmann 1991）。这些气溶胶影响对流层

的太阳辐射量，也是地球辐射收支平衡的重要组成部分（Turco et al. 1980）。通过直接和间接（CS_2）来源，人类对 COS 的收支平衡（表 13.3）有重大贡献。平流层 COS 源气溶胶的增加对未来全球变暖预测模型具有潜在的影响（Hofmann and Rosen 1980）。反之，随着全球变暖和到达地表紫外线 B（短波长紫外线）辐射的增加，海水 COS 产量将提高（Najjar et al. 1995）。

13.3 全球汞循环

汞是存在于火成岩中的一种稀有金属，以称为朱砂（HgS）的一种红色矿物局地富集成工业矿床（economic deposits），通常与热液蚀变岩石有关。火山释放挥发性元素汞（Hg^0）进入大气，是大气 Hg 的一个重要自然来源（Siegel and Siegel 1984，Engle et al. 2006，Pyle and Mather 2003，Bagnato et al. 2011；图 13.6）。Hg^0 在大气中被氧化为 Hg^{2+}，Hg^{2+}是地表干湿沉降的主要形态（Lin and Pehkonen 1999）。汞在大气中的寿命与形态有关，Hg^0 约为 1 年和 Hg^{2+}为几周，因此，汞沉降反映了自然源和电厂汞释放的区域特征（Engle et al. 2010，Prestbo and Gary 2009）。

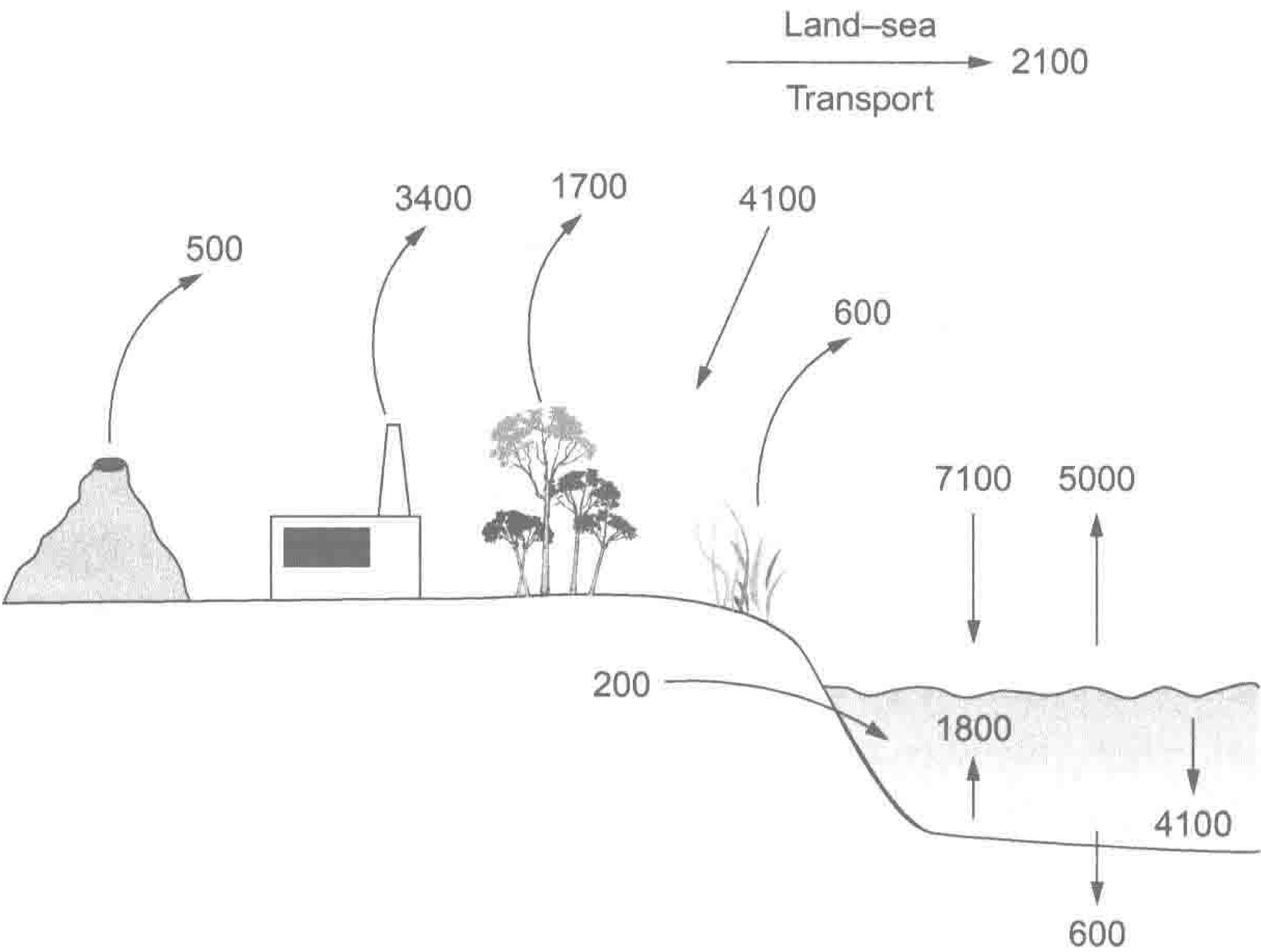


图 13.6 现代世界的全球汞循环（所有数据单位为 10^6 g Hg·yr^{-1}）。
来源：Selin（2009）
图中文字：Land-sea Transport：陆海传输。

岩石风化释放少量的汞，以 Hg^{2+}形态进入径流水体（图 13.6）。人类通过直接开采汞矿和其他矿产及煤燃烧，提高了地壳 Hg 释放通量（Pirrone et al. 2010，Gratz and Keeler 2011）。Hg 在地表循环时在 Hg^0、Hg^{2+}和颗粒态间快速转变。当 Hg 沉降到森林，一部分被还原为 Hg^0，再挥发到大气中（Graydon et al. 2012），而剩余部分富集在土壤有机质中（Demers et al. 2007，Gabriel et al. 2012）或与有机物结合随河水迁移（Dittman et al. 2010，图 13.7）。

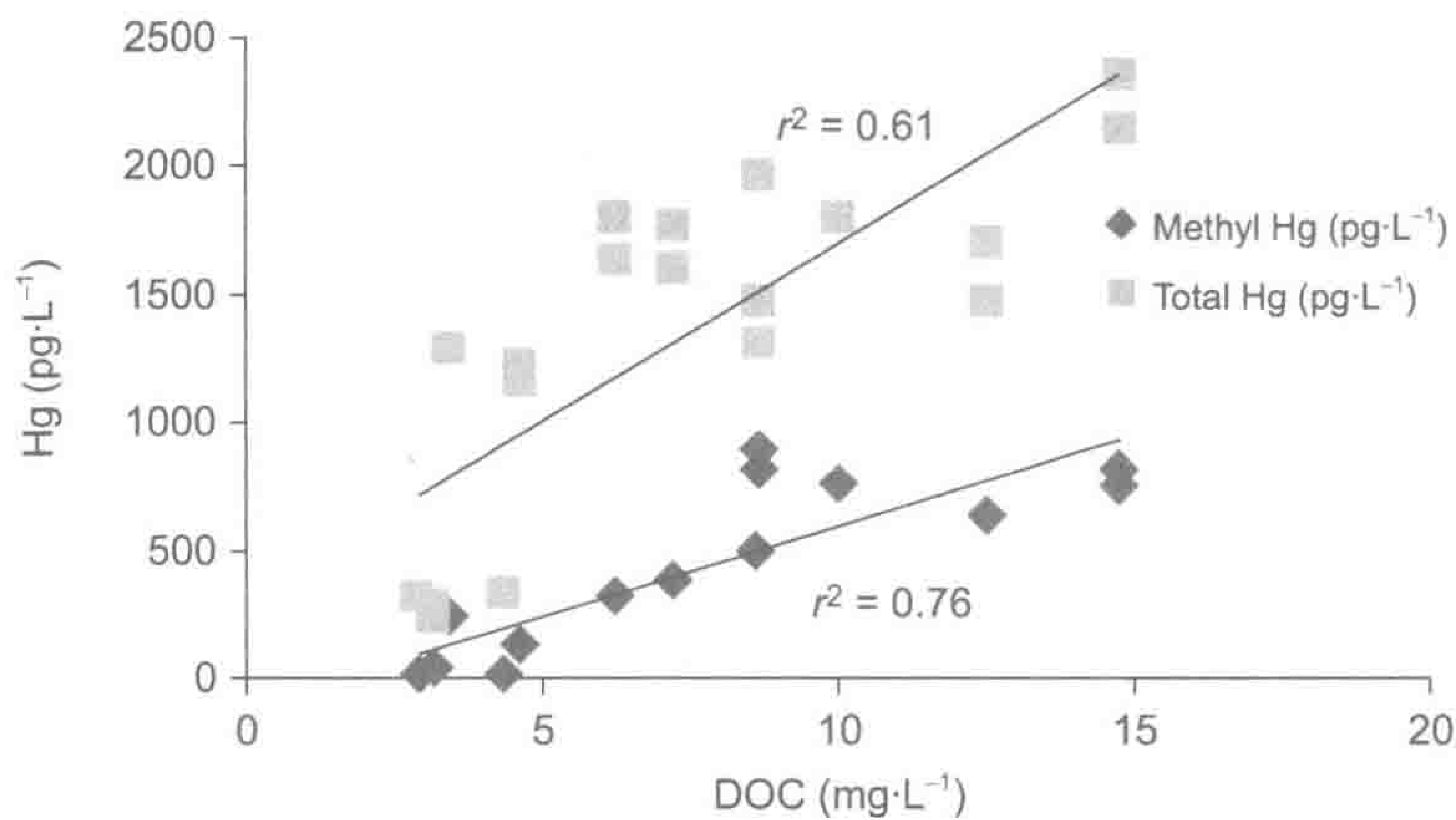


图 13.7　美国新罕布什尔州汇入 Sunapee 湖河流河水总汞和甲基汞含量与水溶态有机碳含量的线性关系。
来源：Kathleen Weathers et al.（unpublished）
图中文字：Methyl Hg：甲基汞；Total Hg：总汞；DOC：水溶性有机碳。

相似地，沉降至海洋的一部分 Hg^{2+}经光还原为元素汞，根据风速和可溶性气体亨利定律再从海洋表面挥发进入大气（Andersson et al. 2008，Mason and Fitzgerald 1993，Kuss et al. 2011）。汞通常在极地生态系统中富集（Johnson et al. 2008b）。在极地，大气 Hg 沉降因快速氧化成 Hg^{2+}而加强，大气 Br 可能参与了这一过程（Ariya et al. 2004，Jitaru et al. 2009）。

汞有很长的经济利用历史，人类很早就开采 Hg 矿（Pacyna et al. 2006，Pirrone et al. 2010）。在其毒性被认知之前，Hg 普遍用作杀真菌剂，以及作为皮革、油画和其他易被细菌降解产品的防腐剂[①]。Hg 被长期用于提取低含量的金和其他金属，采矿活动也是当前 Hg 污染的一个重要来源（Pfeiffer et al. 1991，Artaxo et al. 2000）。Hg 在有机沉积物和煤中富集，当它们被燃烧时向大气排放 Hg（Billings and Matson 1972，Lee et al. 2006）。19 世纪末期由于美国西部的淘金热，Hg 的排放量很高；另外，第二次世界大战后，由于燃煤电厂的扩增，Hg 排放量再次升高（Streets et al. 2011，Xu et al. 2011）。

美国新英格兰和落基山脉地区湖泊沉积物中，现代 Hg 累积量高于几个世纪前（Kamman and Engstrom 2002，Mast et al. 2010）。增强的现代 Hg 沉降作用也被泥碳沼泽所记录，现代沉降速率是工业革命前的 15 倍之多（Martinez-Cortizas et al. 1999，Roos-Barraclough et al. 2002，Shotyk et al. 2003）。寒冷气候可增加 Hg 积累，因为低气温降低了沉积物 Hg 的再挥发（Martinez-Cortizas et al. 1999）。

甲基汞（CH_3Hg^+）[②]是毒性非常大的 Hg 形态，由厌氧沉积物硫酸盐还原菌产生（Compeau and Bartha 1985，King et al. 2001，Gilmour et al. 1992，2011，Schaefer and Morel 2009）。水溶态 Hg^{2+}和纳米颗粒物结合态汞的甲基化反应很快（Zhang et al. 2012b）。鱼类随其年龄富集 Hg（Bache et al. 1971，Barber et al. 1972），也随食物链营养级积累，因此，大型食肉鱼通常有最高的 Hg 富集（Cabana and Rasmussen 1994）。现代海鸟体内甲基汞含量高于博物馆陈列的一个世纪之前采集的同种海鸟样本（Monteiro and Furness

① 请看莎士比亚的《哈姆莱特》第一场第五幕，盗墓者说制帽匠的尸体腐烂很慢，这可能是因为尸体含有汞，抑制了微生物活性。
② 常简写为 MeHg。

1997，Vo et al. 2011）。甲基汞能被光降解为 Hg^0，从湖泊和海洋水体表面重新挥发到大气（Mason and Fitzgerald 193，Sellers et al. 1996，Black et al. 2012）。

几乎所有的美国水体中鱼体内都有甲基汞累积（Scudder et al. 2009）。20 世纪 70 年代，很多淡水和海水鱼类发现汞含量达到致毒水平时，环境法规实施以降低 Hg 大气排放，尤其针对燃煤发电厂。目前，大气 Hg 浓度呈现下降趋势（Butler et al. 2008，Slemer et al. 2011），因此，期待大气 Hg 沉降和鱼类 Hg 含量有显著降低（Harris et al. 2007）。

很多争论伴随着汞大气排放控制政策的实施。生物地球化学家已阐明不同地区 Hg 沉降的局地、区域和全球的来源（Sigler and Lee 2006，Selin et al. 2008，Weiss-Penzias et al. 2011，Gratz and Keeler 2011）。同样，生物地球化学也描述了沉积物硫酸盐还原过程中甲基汞是怎样生成的，并解释了一些湖泊的鱼类含有较低的 Hg 含量但相邻富含有机沉积物的湖泊中鱼类 Hg 含量高的原因（Chen et al. 2005，Ward et al. 2010）。硫酸盐还原细菌和含 SO_4 酸雨参与了 Hg 甲基化过程（Gilmour and Henry 1991）。河水 Hg 含量取决于水体化学反应和排水源的环境类型（Burns et al. 2012）。针对海洋环境中的 Hg，我们对海水汞甲基化过程和海洋鱼类汞污染的了解仍然贫乏（Malcom et al. 2010）。

13.4 小　　结

在全球循环中 S 的主要库（pool）是地壳矿物（石膏和黄铁矿）。海水溶解了剩余的 S。因此，全球 S 循环与 P 循环（第 12 章）的库是类似的。相反，全球 N 循环的最大库是大气。

然而，全球 N、S 和 Hg 循环有很多相似点。在这些循环中，元素的主要年度迁移过程通过大气实现，在自然条件下，一大部分的元素迁移是通过生物活动产生还原性气体。这些气体将 N、S 和 Hg 返回大气，形成了一个闭合全球循环并且具有相对较快的周转。相反，P 的最终去向是与海洋沉积物结合，P 的密闭循环需通过长期沉积抬升得以形成。

生物地球化学对全球 S 循环有重大影响。由于硫酸盐还原，地表最大的 S 库是沉积黄铁矿。沉积记录表明，在不同地质时期硫酸盐还原程度不同。在没有硫酸盐还原细菌存在的条件下，海水 SO_4 浓度会更高，而大气 O_2 浓度会比目前低［式（9.2）］。

目前人类活动对 S 和 Hg 循环的干扰是强烈的，使这两种元素从地壳迁移的年速率几乎翻倍。随着化石燃料的燃烧，现代工业区下风区域通常会接收大量的大气酸沉降和 Hg 沉降。过高酸度可能导致岩石风化（第 4 章）、森林生长（第 6 章）和海洋生产力（第 9 章）的改变。水生生态系统的 Hg 沉降常导致鱼类消费的健康问题。

推荐阅读

Amend, J.P., K.J. Edwards, and T. W. Lyons (Eds.). 2004. *Sulfur Biogeochemistry: Past and Present*. Geological Society of America.

Brimblecombe, P., and A.Y. Lein (Eds.). 1989. *Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle*. Wiley.

Howarth, R.W., J.W.B. Stewart, and M.V. Ivanov (Eds.). 1992. *Sulphur Cycling on the Continents*. Wiley.

Ivanov, M.V., and J.R. Freney (Eds.). 1983. *The Global Biogeochemical Sulfur Cycle*. Wiley.

习题

13.1 目前，大约有 3750×10^{18} g S 以硫酸盐形式存在于海水和蒸发岩沉积物中。假设这些 S 最初是以热液释放的硫化物形态进入海洋的，那么这些硫化物的氧化作用将会为原始光合作用生

物所释放的 O_2 提供多长时间的汇？（假设前寒武纪海洋沉积物中有机碳的净储备与当前水平相似，即 0.1×10^{15} g C·yr^{-1}）

13.2 火山气体中 Hg/CO_2 和 Hg/H_2O 比值为 10^{-8}（Engle et al. 2006），Hg/SO_2 比值为 10^{-5}（Bagnato et al. 2011）。根据本书中的 C、H_2O 和 S 全球循环，计算全球火山 Hg 释放量。

CHAPTER 14

第14章 展　　望

除了来自太空的星云和来自地层深处的火山喷发，我们星球的表面是生命的竞技场，是一个封闭的化学系统。地球表面环境（包括大气和海洋）是很薄的一层，大概 50 km 厚，包被在半径 6371 km 的地球外层。当然，地球表面特征在地质年代已经发生了剧烈的变化，尤其地球冷却和强烈的脱气作用使地幔压缩。最深刻的变化来自于生命自身，即 25 亿年前开始的地球大气氧化作用。

我们通过认知众多受生命影响的地球表面特征来研究生物地球化学。地球与其最近的邻居（火星和金星）截然不同。火星和金星表面发生着纯星球化学过程，而在地球上，植物-根和土壤微生物活性驱动着岩石风化及物质经河流冲刷进入海洋。海水的组成决定于生物过程，生物从地表水中吸收物质，并将它们沉积至海洋沉积物中。大气中众多的温室气体来源于生物圈，但是它们在大气中滞留时间很短，需要生物过程不断补充。令人惊奇的是，在过去 10 000 年间地球大气组成保持高度的一致，这表明产生和消耗大气组成气体的生物过程达到闭合的平衡。

今天，当我们研究生物地球化学时，我们看到人类无处不在地改变着我们星球的化学性质。我们从地壳深处挖掘有机碳的速率是地球表面岩石层有机碳自然裸露的 36 倍之多，而一些金属矿物开采速率是其经岩石风化自然释放速率的数倍（表 14.1）。大气组成成分的快速变化则与我们为满足不断增长人口追求更好生活需求而消耗自然资源的速度一样（Hofmann et al. 2009）。数十年前，我们错过一个构建全球家庭计划的项目，如果这个项目实行，将保持地球人口在一个可最小化持续影响地球化学性质的水平。我们今天同样的努力仅仅可以减少 10 亿人口左右，而到 2050 年我们每个人将有 93 亿的邻居（United Nationas 2011）。

正如我们预测的那样，全球居民的不断增长，使得我们必须努力应对这个不久将居住更多人口的地球。地球化学正不断变化中，我们还没有达到可持续状态。长期支配发展的经济学理论已经过时了。保护自然栖息地是生物多样性保护的基础，但是地球的夜光卫星照片表明我们地球仅留下很少的自然栖息地没有破碎化、没有被穿越或者没有被转化为人类用地（图 14.1；Ellis et al. 2010，Hannell et al. 1995，Watts et al. 2007）。当人类获得一份地球的生产力增量（NPP），就会减少一份留给其他物种可以和我们在一起

的栖息地（Haberl et al. 2007，Butchart et al. 2010）。

表 14.1 相关元素生物地球化学循环的全球通量估算及人类影响

元素	幼年地球通量[a]（1）	化学风化通量（2）	自然循环[b]（3）	生物圈内循环再利用比率[c] 3/（1+2）	人类获取[d]（4）	人类富集率 4/（1+2）	全球循环文献
B	0.02	0.19	8.8	42	0.58	2.8	Park and Schlesinger 2002
C	30	210	107 000	446	8700	36.3	第 11 章
N	5	20[e]	9200[f]	368	221	8.8	第 12 章
P	~0	2	1000	500	25	12.5	第 12 章
S	10	70	450	5.6	130	1.6	第 13 章
Cl	2	260	120	0.46	170	0.65	图 3.16
Ca	120	500	2300	3.7	65	0.10	Milliman et al. 1999 and Caro et al. 2010
Fe	6	1.5	40	5.3	1.1g	0.14	Muller et al. 2006
Cu	0.05	0.056	2.5	23.6	1.5g	14.2	Rauch and Graedel 2007
Hg	0.0005	0.0002	0.003	4.3	0.0023	3.3	Slin 2009

注：1、2、3 和 4 的数据单位为 $10^{12}g\cdot yr^{-1}$。

a. 地壳和地幔的脱气作用：为火山喷发进入大气（近地面）、海底热流通量（Elderfield and Schultz 1996）和闪电固氮通量（第 12 章）的总和。

b. 没有人类影响下，陆地和海洋中地球生物群的生物地球化学循环吸入/输出的年通量。

c. 引自 Volk（1998）

d. 通过直接或间接的获取方法从地球地壳和地幔中抽取和挖矿或者工业氮固定的年通量（来源：来自美国地质调查局（USGS），http：//minerals.usgs.gov/minrals/pubs/commodity，Klee and Graede 2004）。

e. 引自 B.Z. Holton（personal communication，2011）

f. 陆地和海洋中的生物固氮总量约 300×10^{12} g $N\cdot yr^{-1}$（图 12.2）。

g. 大气层（表 1.1）和河流（表 4.8）中人类的富集率。

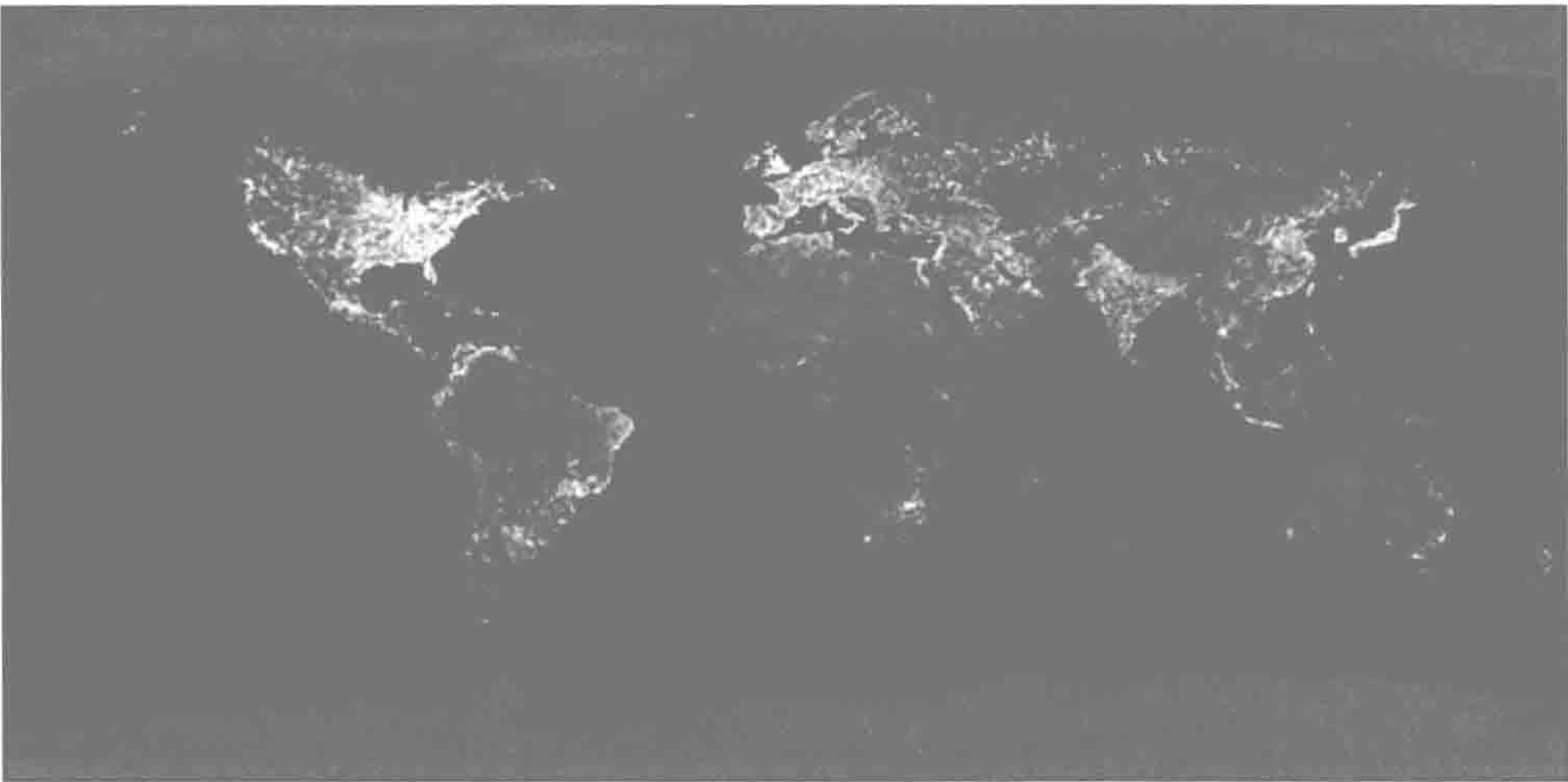


图 14.1 世界夜光卫星照片。

来源：来自 http：//eoimages.gsfc.nasa.gov/images/imagerecords/55000/55167/ earth_lights.gif.

这些物种十分重要！大量的研究表明，陆地和海洋生态系统功能的可持续性水平依赖于地球上生命的多样性（Naeem et al. 1994，Tilman et al. 1996，2001，Engelhardt and Ritchie 2001，Worm et al. 2006）。仅仅几个物种消失就会造成生态系统生产力低下，应

对外界干扰的能力更脆弱，无法恢复。表 14.2 列出了一个相对稳定生态系统的总初级生产量（NPP），以及不同物种间每年的相互补偿。我们行星的化学平衡状态在应对渐进性的生物多样性损失时非常脆弱。生态系统性质的不断变化常常是即将崩溃的先兆，这与在经济学和医学领域观测到的结果相似（Scheffer et al. 2009，Carpenter et al. 2011）。在我们生命支持体系中生物多样性是稳定性的基础，保持生物多样性的力度已经超过了过去自然爱好者。

表 14.2　美国阿拉斯加一苔原生态系统优势物种的净初级生产力（NPP）的年变化率和地上部总 NPP 的年变化率

	占 NPP 5 年均值的百分比（%）					变异系数（C.V. %）
	1968	1969	1970	1978	1981	
羊胡子草	77	58	148	101	116	35
白桦	30	52	55	248	121	88
杜香	106	138	62	103	91	27
越橘	135	172	96	28	71	56
地上部总 NPP	93	110	106	84	107	11

来源：引自 Chapin et al.（1996），剑桥大学出版社授权使用。

如果生物地球化学方面的研究可以指导人类生活实践的话，我们应该据此寻求实现零排放的方法或途径。在这样的社会中，所有地球地表获得的物质得以利用和再利用，没有废物排放进入大气和淡水系统。土壤管理至关重要，尤其对像磷这样供应量少且无可替代的元素。我们需要寻求新方法在没有外源投入的情况下来生产我们的食物，达到最大产量，这样才能让我们尽一切可能保留足够的自然土地。

从根本上来说，几乎所有的全球环境问题均来自指数增长的地球人口数量。如果我们的人口持续增长，人均物质需求将提高对地球资源的持续影响。生活标准的提高常常导致人类生育能力下降，但是不足以抵消总资源消耗的增长（Moses and Brown 2003）。当生物圈毫无疑问地只有人类生存下来时，没有有效管理，对多数地球居民来说生活会逐渐变得越来越不愉快，他们将生活在热、脏、拥挤的地球。

现代研究表明，任一生物种群呈现指数增长时，往往紧随着的是大崩溃（如 Klein 1968）。在人类历史上，战争和瘟疫只是短暂地延迟人口增长至现在高峰的轨迹（Turchin 2009，Zhang et al. 2011a）。干旱地区缺水随着人口增长已无法逆转，而随着气候不断变暖、降雨变得无法预测，食品安全在许多地区也变得越来越严峻（Lobell et al. 2011）。即便是那些生活在发达国家的人也并不乐观，而对于那些生活在贫困地区、饱受缺水和饥饿煎熬的人，这样的改变则是灾难性的（Miranda et al. 2011）。

虽然做有意义的改变已经变得非常不易了，但是，现在还不算晚。未来，我们可以尝试浪费更少的能源、肥料、食物和水，我们将革新技术更好地获得、储存和使用用之不竭的太阳能来满足我们日常生活所需。要实现这样的改变，我们需要培养新的理念和社会责任感，最小化环境影响和最大化长期资源可持续性，以代替短期的经济获益和人口驱动的增长。减缓人类对生物圈影响的唯一可行办法是逆转我们自己的人口增长轨迹。如果我们不刻意选择使用更少资源，可以肯定的是，干旱、饥荒、疾病和战争将是

我们的未来。

推荐阅读

Speth, J.G. 2008. *The Bridge at the End of the World*. Yale University Press.

［Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝生物地球化学　全球变化分析（原书第３版）
作者＝Ｂｉｏｇｅｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ－ａｎ
页数＝４０５
ＳＳ号＝１４０８６１４５
ＤＸ号＝
出版日期＝２０１６．０９
出版社＝科学出版社